

Date Due

10 0 '34			

DATE	ISSUED TO



Handbuch

der

biochemischen Arbeitsmethoden.



HANDBUCH

DER

BIOCHEMISCHEN ARBEITSMETHODEN.

HERAUSGEGEBEN VON

GEH. MED.-RAT PROF. DR. EMIL ABDERHALDEN,

DIREKTOR DES PHYSIOLOGISCHEN INSTITUTES DER UNIVERSITÄT HALLE A. S.

NEUNTER BAND.

BEARBEITET VON

Dr. **Egon Eichwald,** Halle a. S. — Prof. Dr. **F. Emich,** Graz — Dr. **Andor Fodor,** Halle a. S. — Geh. Med.-Rat Prof. Dr. **J. Gadamer,** Breslau — Prof. Dr. **H. J. Hamburger,** Groningen — Geh. Rat Prof. Dr. **R. Kobert,** Rostock — Dr. **Hans Lieb,** Graz — Prof. Dr. **K. Linsbauer,** Graz — Dr. **H. Schaumann,** Halle a. S. — Priv.-Doz. Dr. **E. Sieburg,** Rostock — Priv.-Doz. Dr. **W. Völtz,** Berlin — Dr. **Rudolf Zimmermann,** Leipzig.

MIT 250 FIGUREN.

URBAN & SCHWARZENBERG

BERLIN — N., FRIEDRICHSTRASSE 105b

WIEN — I., MAXIMILIANSTRASSE 4

1919.



Vorwort.

Der vorliegende Band des Handbuches der biochemischen Arbeitsmethoden ist unter sehr schwierigen Verhältnissen entstanden. Sie verursachten sein stark verzögertes Erscheinen. Mögen die neuen Beiträge recht vielen eine willkommene Hilfe bei ihren Forschungen sein!

Halle a. S., den 15. November 1918.

Emil Abderhalden.



Inhaltsverzeichnis.

Seite

Die Technik des Arbeitens mit Phagozyten zu biologischen Zwecken.

Von **H. J. Hamburger**, Groningen.

I. Einleitung.

Es mag befremdend erscheinen, daß bei der großen Fülle von Literatur, derer sich heutzutage fast jedes Thema erfreut, die Biologie der Leukozyten so wenig Beachtung erfährt. Es ist dies um so auffallender, als man jetzt wohl darüber einig ist, daß die Leukozyten, insbesondere die Phagozyten, eine große Rolle bei der Verteidigung unseres Organismus gegen Mikroben spielen. Und was liegt dann näher, als die Lebenseigenschaften dieser wichtigen Zellen kennen zu lernen?

Aber nicht nur von einem praktischen Gesichtspunkt aus, sondern auch aus theoretischem verdienen die Phagozyten unsere besondere Aufmerksamkeit, weil sie eine einfache Protoplasmaform darstellen, die sich ohne Läsion leicht isolieren und studieren läßt, und weil man in ihrer amöboiden Bewegung wie in ihrem phagozytären Vermögen ein ausgezeichnetes Mittel besitzt, zu kontrollieren, inwieweit die Einwirkungen, denen man sie unterwirft, das Leben beeinflussen. Dadurch steigt auch gewissermaßen der Wert analoger Untersuchungen an anderen Zellen, bei welchen man das Leben nicht diagnostizieren kann.

Diese Überlegung stand uns bereits 1883 vor Augen, als wir unsere physikalisch-chemischen Untersuchungen mit roten Blutkörperchen anfingen, und jedesmal, wo es angemessen und möglich schien, haben wir denn auch später die erhaltenen Resultate bei den weißen Blutkörperchen zu prüfen gesucht.[1] So untersuchten wir den Einfluß isotonischer und anisotonischer Salzlösungen auf das Volum der Leukozyten und konstatierten nicht nur, daß dieselben sich in qualitativem Sinne verhielten wie die roten Blutkörperchen, sondern auch daß der Grad der Quellung in hypisotonischen und der Grad der Schrumpfung in hyperisotonischen Lösungen genau dieselben waren, wie bei den roten Blutkörperchen beobachtet wurde.[2] Auch lehrten mikroskopische Messungen, daß an der Quellung und Schrumpfung auch die Kerne beteiligt waren.

---

[1]) Vgl. *Hamburger*, Osmotischer Druck und Ionenlehre. Bd. 1, S. 337 ff., 400 bis 435 etc.

[2]) Archiv f. (Anat. u.) Physiol. 1898, S. 317.

Weiter untersuchten wir den Einfluß von CO_2 [1], Alkali und Säure [2] auf das Volum und die Zusammensetzung der Zellen und konstatierten, wie geringe Mengen dieser Substanzen bereits einen bedeutenden Austausch von Bestandteilen mit dem natürlichen Medium herbeiführten. Nach diesen Einwirkungen zeigten sich die Phagozyten noch imstande, Partikelchen in sich aufzunehmen, und bekam das bei den roten Blutkörperchen Gefundene einen größeren Wert für das Leben [3], was mit der vollkommenen Umkehrbarkeit der Reaktionen im Einklang war.

In der letzten Zeit haben wir diese physikalisch-chemischen Untersuchungen in intensiverer Weise wieder aufgenommen und mit unseren Mitarbeitern, namentlich *E. Hekma*, *J. de Haan*, *F. Bubanović* und *J. Ourelcen*, auf quantitativem Wege den Einfluß untersucht, den geringfügige Veränderungen des Mediums auf das Leben der Phagozyten, genauer gesagt, auf ihr phagozytäres Vermögen ausüben. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß man in dieser Weise feine Reaktionen auf das Leben ausführt, wodurch es schließlich gelingen muß, tiefer in die Tätigkeit des lebenden Protoplasmas einzudringen. Wo ich im Laufe der Untersuchungen meinte, daß die gefundenen Tatsachen von allgemeiner Gültigkeit sein dürften, wurden sie gelegentlich auch an anderen Objekten geprüft, so z. B. an roten Blutzellen, Flimmerepithel, Pflanzenzellen usw. Die diesbezüglichen bis 1912 ausgeführten und teilweise noch nicht veröffentlichten Arbeiten wurden in einer Monographie zusammengefaßt. [4] Die späteren Untersuchungen erschienen an anderen Stellen. [5]

Die in der genannten Monographie beschriebenen Untersuchungen lassen zwei Hauptgedanken erkennen: der erste befaßt sich mit der Frage, welchen quantitativen Einfluß das phagozytäre Vermögen erfährt durch dieselben Einwirkungen, denen wir früher die roten Blutkörperchen unterwarfen, und der bei diesen Zellen bloß von chemischer, physikalisch-chemischer und morphologischer Seite her studiert werden konnte. Unter diesen Einwirkungen kamen zunächst Wasserzusatz und Wasserentziehung in Betracht. Die dabei erhaltenen Resultate gaben dann Veranlassung zu einem systematischen Studium über den Einfluß verschiedenartiger Ionen auf den Umfang der Phagozytose. Unter diesen Ionen zeigte das Kalzium sich von besonderer, spezifischer Bedeutung und fesselte dadurch am längsten unsere Aufmerksamkeit.

Der zweite Gedanke bewegt sich um den Einfluß lipoidlöslicher Substanzen auf die Phagozytose. Die betreffenden Unter-

[1]) *Hamburger* und *van der Schroeff*, Archiv f. (Anat. u.) Physiol. 1902. S. 120.

[2]) *Hamburger*, Archiv f. (Anat. u.) Physiol., 1898, S. 31.

[3]) *Hamburger*, Zeitschr. f. Biol. 35. 1897. 280.

[4]) *Hamburger*, Physikalisch-chemische Untersuchungen über Phagozyten. Ihre Bedeutung von allgemein biologischem und pathologischem Gesichtspunkt. J. F. Bergmann, Wiesbaden, 1912.

[5]) Vergl. *Hamburger* et *de Haan*, Sur l'influence de quantités minimales de Calcium sur la Phagocytose; action favorable sur la paralysie produite par le Chloroforme. Livre jubilaire du Professeur *Ch. Richet*. p. 141 (1912). Vgl. weiter Fußnote S. 21.

suchungen fanden ihren Ausgangspunkt im längst bekannten Einfluß von Jodoform bei der Wundbehandlung. Anfänglich meinte man, daß das Jodoform als Antiseptikum wirkte, kam dann aber davon zurück, als man beobachtete, daß sich im jodoformhaltigen Milieu Bakterien kräftig entwickelten. Bekanntlich sind zur Erklärung der Wirkung von Jodoform mehrere Hypothesen ausgesprochen worden, die hauptsächlich an eine Abspaltung von Jod denken. Wir fanden aber, daß genanntes Halogen bereits in winzigen Dosen der Phagozytose schadet, daß aber das Jodoform als solches die Phagozytose in bedeutendem Maße befördert, und erklärten diese Erscheinung dadurch, daß es sich mit der lipoiden Oberfläche der Phagozyten vermischt, diese erweicht und so die amöboiden Bewegungen der Zellen erleichtert oder deren Plastizität zu einer leichteren Aufnahme von Partikelchen geeignet macht. War diese Hypothese richtig, so ließ sich erwarten, daß auch andere fettlösliche Substanzen die Phagozytose befördern würden. In der Tat stellte sich denn auch fast ohne Ausnahme[1]) heraus, daß diese Substanzen in homoipathischen Dosen (Konzentrationen 1 : 5, sogar 10 Millionen) zu den Medien hinzugefügt, eine kräftige Beschleunigung herbeiführten. In etwas größeren Quantitäten trat der paralysierende Einfluß der Substanzen in den Vordergrund.

Um diesen beiden Reihen von Untersuchungen haben sich viele andere gruppiert. Dabei hat sich wohl herausgestellt, welcher große Wert den Phagozyten als Objekt für quantitative zellenbiologische Studien beizumessen ist, Studien, die nicht nur die Physiologen, sondern auch die Vertreter der allgemeinen Pathologie, Pharmakologie, Balneologie, interne Medizin und Chirurgie interessieren dürften.[2])

Offenbar ist diese Überlegung dem Scharfblicke des verehrten Herausgebers dieses Handbuches nicht entgangen und ich habe seiner Einladung einen Artikel über das Thema zu schreiben, gerne Folge geleistet, in der Hoffnung, dadurch viele Fachgenossen zur Mitarbeit anzuregen.

Wie gesagt, beabsichtigten wir den Einfluß von innerhalb der physiologischen Grenzen sich bewegenden Substanzmengen auf die Phagozytose zu untersuchen. Als Phagozytoseobjekt wurden indifferente Partikelchen benutzt und keine Bakterien, zunächst weil Mikroben, auch nachdem sie abgetötet sind, noch Substanzen enthalten, welche auf die Phagozyten giftig wirken können und also die Versuchsergebnisse komplizieren. Weiter ist die Bestimmung des Phagozytosegrades, wenn man Bakterien benutzt, in hohem Grade unsicher; sogar eingeübte Forscher machen mit der Methode von *Wright* noch Fehler von 20%, was zu unseren Zwecken das Verfahren entschieden unbrauchbar macht.

Als indifferente Partikelchen kamen in erster Linie die gebräuchlichen Karminkörnchen in Betracht. Wir sahen jedoch davon ab, da es oft äußerst schwierig ist zu entscheiden, ob ein Karminkörnchen innerhalb

---

[1]) Nur Schwefelkohlenstoff zeigte sich nicht imstande, die Phagozytose zu befördern.

[2]) Von letzterer Seite bestrebt man sich in kriegführenden Ländern jetzt, die Tötung der Mikroben mittelst Antiseptika, durch Anregung der Phagozytose zu ersetzen.

der Zelle oder an der Oberfläche gelegen ist. Dieser Schwierigkeit begegnet man wohl selten, wenn Kohlepartikelchen von geeigneter Größe benutzt werden. Anfänglich[1] gebrauchten wir Knochenkohle, später Holzkohle. Bei weitem die meisten der bis jetzt in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen sind mit dieser Substanz ausgeführt worden; erst in der allerletzten Zeit benutzten wir auch mit Erfolg Amylumkörnchen, und zwar Amylum Oryzae. Diese haben für die Phagozyten der meisten Tiere eine passende Größe; auch sind die Körnchen sehr gleichmäßig und ist die Vorbereitung einfacher und bequemer als bei den Kohlepartikelchen. Dem gegenüber aber steht, daß man für die Aufnahme von Amylum in Pferdephagozyten immer die Anwesenheit einer wenn auch geringen Menge Serum braucht, was für die Kohlephagozytose nicht der Fall ist, mit anderen Worten in einer reinen Kochsalzlösung aufgeschwemmt, nehmen die Pferdephagozyten ohne jeden Serumzusatz Kohlepartikelchen auf.

Das Prinzip der Bestimmung des Phagozytosegrades war sehr einfach. Die Methode bestand darin, daß ermittelt wurde, wieviel Prozent der in einer Aufschwemmung vorhandenen Pferdeleukozyten imstande waren, Partikelchen aufzunehmen. Diese Prozentzahl war das Maß für den Grad der Phagozytose und damit ein Ausdruck für den Einfluß verschiedener Agentien auf die genannte Lebenstätigkeit.

Das Prinzip unseres Verfahrens weicht von dem *Wright*schen im wesentlichen ab. Bekanntlich zählt der englische Autor die mittlere Zahl von Mikroben, welche in einer Phagozyt aufgenommen werden. Wenn man also findet, daß diese Mittelzahl sich in einer Vergleichsflüssigkeit vergrößert hat, so ist der Phagozytosegrad gestiegen, oder, wie *Wright* es ausdrückt: der opsonische Index ist größer geworden. In unserem Falle aber fragt man sich nicht, wieviel Körnchen sich in einer Phagozyt befinden, sondern sucht, ob die Phagozyt überhaupt ein Partikelchen aufgenommen hat, was ohne Zweifel viel bequemer und sicherer ist.

II. Gewinnung der Leukozyten.

Da wir fast ausschließlich mit Pferdeblut gearbeitet haben, wird die Methode zur Gewinnung der Leukozyten dieses Blutes erst beschrieben werden; später (S. 9) werden noch einige Bemerkungen über die Gewinnung von Leukozyten anderer Tiere hinzugefügt werden.

A. Gewinnung der Leukozyten des Pferdes.

Man kann die Leukozyten des Pferdes auf drei Wege bekommen: *a)* aus defibriniertem Blute, *b)* aus nicht defibriniertem Blute, dessen Gerinnung man mittelst Natriumzitrat verhindert hat, *c)* aus künstlich herbeigeführtem und durch Krankheit entstandenem Exsudat.

[1] *Virchows* Archiv. **156**. 1899. 375.

a) Gewinnung aus defibriniertem Blute.

Das durch Aderlaß[1] aus der Vena jugularis strömende Blut wird in mit Glasscherben beschickte Flaschen aufgefangen und so lange tüchtig geschüttelt, bis das Fibrin sich abgeschieden hat. Gewöhnlich genügen hierzu 10 Minuten. Das Fibrin mit den fast immer in demselben eingeschlossenen Glasscherben wird mittelst Kolieren durch Gase entfernt. Dann wird das Blut in hohe Zylindergläser gebracht und eine halbe bis eine ganze Stunde sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit kann man drei Schichten unterscheiden. Die untere Schicht, welche ungefähr die Hälfte der ganzen Flüssigkeitssäule einnimmt, besteht hauptsächlich aus roten Blutzellen.

Auf dieser unteren, roten Schicht ruht eine schmale weiße, welche fast ausschließlich aus weißen Blutzellen zusammengesetzt ist.

Die dritte und obere Schicht besteht aus einem trüben Serum, in welchem sehr viele rote und weiße Blutkörperchen enthalten sind.

Diese Schicht wird mittelst einer mit Gummischlauch versehenen Pipette abgehoben. Das nämliche geschieht auch möglichst vollständig mit der zweiten Schicht. Es sei besonders hervorgehoben, daß man mit der Absaugung der beiden oberen Schichten nicht zu lange warten soll. Es bildet sich sonst eine kompakte, mittlere Schicht, welche eine zu große Anzahl Leukozyten enthält; sie ist dann schwierig abzuheben, was um so mehr zu bedauern ist, weil gerade diese Schicht so reich an Phagozyten ist. Offenbar besitzen die letzteren eine große Senkungsgeschwindigkeit. Wenn also die untere rote Schicht deutlich sich abzugrenzen anfängt, so ist es empfehlenswert, abzusaugen. Nach einiger Übung lernt man bald den Zeitpunkt bestimmen, zu welchen man abpipettieren soll.

Jetzt wird die trübe Flüssigkeit einige Zeit zentrifugiert. Kräftiges und langes Zentrifugieren soll vermieden werden, weil sonst die Leukozyten zu sehr zusammenkleben. Für gewöhnlich genügte eine Bewegung von 3 Minuten in einer *Runne*schen Wasserzentrifuge bei einer Tourenzahl von 600 bis 800 pro Minute, um die Formelemente auf den Boden der Röhrchen zu schleudern. Sollte das aber noch nicht vollständig erreicht sein und die obenstehende Flüssigkeit noch etwas trübe erscheinen, so kann man dieselbe doch ohne Beschwerde abheben, weil durch die große Senkungsgeschwindigkeit der Phagozyten von diesen Zellen nur wenige noch in der Flüssigkeit vorhanden sind.

Jetzt wird das über dem Bodensatz stehende klare oder nahezu klare Serum zum größten Teil entfernt und das rückständige Serum durch Hin- und Herbewegen mit dem Bodensatze vermischt. Die auf diese Weise er-

[1] Vielleicht hat es einiges Interesse, hier mitzuteilen, daß wir, um Blut zu bekommen, ein Pferd an das Institut kommen zu lassen gewohnt sind. Hier wird das Blut mittelst Aderlaß aus der Vena jugularis entnommen. Das Verfahren ist sehr einfach. Wer es niemals gesehen hat, tut am besten, sich die kleine Operation von einem Tierarzt vorzeigen zu lassen. Man kann auch Schlachtblut nehmen, aber die erste Methode ist bequemer, insbesondere wenn man das ausfließende Blut abgemessen hat (vgl. S. [illegible]).

haltene Aufschwemmung kann nötigenfalls für die Experimente verwendet werden. Sie enthält aber noch viele Erythrozyten, die man besser möglichst entfernt, weil sie sich bei der Zählung der Leukozyten in störender Weise geltend machen.

Zur Entfernung der roten Zellen fügt man die soeben erhaltene Suspension aus verschiedenen Zentrifugiergläsern zusammen und überläßt das Gemisch sich selbst während 1/2 bis 1 Stunde. Es senken sich die roten Blutzellen zu Boden, während die Mehrzahl der Leukozyten in Suspension bleibt. Auf diese Weise hat man eine Flüssigkeit bekommen, in der sich wieder weniger rote Blutkörperchen befinden als vorher. Es liegt auf der Hand, daß man mit der Abpipettierung auch hier nicht lange warten darf, weil sonst zu viele weiße Blutkörperchen sich zu Boden senken.

Bei mikroskopischer Untersuchung der Suspension stellt sich heraus, daß drei Arten von Leukozyten vorhanden sind: 1. große Zellen mit großen Körnern (Mastzellen), 2. mittelgroße Zellen, 3. kleine Zellen (Lymphozyten). Nur die mittelgroßen sind phagozytär.

b) Gewinnung aus nichtdefibriniertem Blute.

Dieses Verfahren wurde 1908 von *E. Hekma* vorgeschlagen[1]) und dann immer weiter von uns benutzt. Das Prinzip bestand darin, daß das Blut aus der Ader in das gleiche Volum einer isotonischen Kochsalzlösung aufgefangen wird, in der sich 0·4% zitronensaures Natron befindet. Zwar ist das zitronensaure Natron nicht ohne Einfluß auf den Umfang der Phagozytose. Dieselbe wird nämlich dadurch herabgesetzt.[2]) Diese Herabsetzung kann jedoch wieder vollständig aufgehoben werden, wenn man die Zellen mit isotonischer Kochsalzlösung auswäscht.

Die *Hekma*sche Methode hat zwei große Vorzüge:

1. Bekommt man aus dem Zitratblut viel mehr Leukozyten als aus dem defibrinierten. Gehen ja beim Defibrinieren eine große Zahl von Zellen zugrunde und darunter eine relativ große Zahl von Phagozyten. In den meisten Fällen stellt sich dann auch heraus, daß die nach dem *Hekma*schen Verfahren erhaltenen Leukozytenaufschwemmungen wenigstens 30% Phagozyten enthalten. 2. Ist zwar die Senkungsgeschwindigkeit der roten und weißen Blutkörperchen im Zitratblute eine geringere als im defibrinierten, aber die Trennung zwischen roten und weißen Blutkörperchen ist vollkommener. Wenn man eine genügend lange Zeit wartet, so gelingt es leicht, eine fast erythrozytenfreie Leukozytensuspension abzuheben.

Nachdem dann, wie gesagt, das Pferdeblut in der zitrathaltigen Kochsalzlösung aufgefangen ist und die roten Blutkörperchen sich abgesenkt haben, wird die gelbe trübe leukozytenreiche Flüssigkeit abgehoben und in

[1]) *E. Hekma*, Biochemische Zeitschrift. **11**. 1908. 177; auch Festband der Biochem. Zeitschr. Jul. Springers Verlag. Berlin 1908.

[2]) *Hamburger* und *Hekma*, Biochem. Zeitschr. **9**. 1908. 275.

einer *Runne*schen Zentrifuge, die etwa 800 Umdrehungen in der Minute macht, während drei Minuten oder bei 3000 Touren während 10 Sekunden zentrifugiert. Nach Abheben des größten Teils der oberen Flüssigkeit wird vorsichtig umgeschüttelt, eine 0·9%ige NaCl-Lösung hinzugefügt, während $2^1/_2$ Minuten zentrifugiert, die Flüssigkeit abgehoben, das Sediment wieder mit 0·9%iger NaCl-Lösung ausgewaschen und endlich werden die Sedimente der verschiedenen Röhren miteinander vermischt.

Nach *Hekma* genügt 0·4% zitronensaures Natron in 0·9%iger NaCl-Lösung, um das Blut während 12 Stunden flüssig zu halten. Jedoch stellte sich bei unseren vielfachen Versuchen dann und wann heraus, daß sich nach dieser Zeit feine Fibrinfädchen gebildet hatten, die zwar keine mikroskopisch sichtbare Gerinnung herbeiführten, aber doch ein Zusammenkleben von Phagozyten verursacht hatten. Dadurch schlugen dann die Versuche ganz fehl. Es hat uns das viel Zeit gekostet.

Bei Anwendung einer 0·6%igen Zitratlösung in NaCl 0·9% konnte dieser Übelstand vollständig vorgebeugt werden.

Ein höherer Zitratgehalt war niemals nötig. Und wir haben diesen denn auch nicht versucht, weil nach den Angaben von *Hekma* durch eine 1%ige Zitratlösung die Phagozyten eine bleibende Schädigung erfahren.

Diese bleibende Schädigung ging daraus hervor, daß nach Überführung der mit dieser Zitratlösung behandelten Leukozyten in eine 0·9%ige NaCl-Lösung viele Phagozyten das phagozytäre Vermögen eingebüßt hatten.

Nach dem Befunde von *Wright* sollen die Phagozyten des Menschen sogar 2—3%ige Zitratlösungen ertragen können, ohne geschädigt zu werden.

Späterhin haben wir das relative Volum von Blut und Zitratlösung noch etwas abgeändert, ohne jedoch die auf das Gesamtvolum berechnete Zitratkonzentration zu modifizieren. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Senkungsgeschwindigkeit der korpuskularen Elemente bei verschiedenen Pferden starke individuelle Schwankungen aufweist. Sehr oft war beim Verwenden gleicher Volumen Zitratlösung und Blut die Trennung zwischen Blutkörperchen und Plasma eine so langsame, daß es kaum möglich war, eine genügend große Menge leukozytenhaltigen Plasmas abzuheben; denn dann hatten sich zu der Zeit, als sich eine genügend hohe Plasmaschicht gebildet hatte, auch die meisten Leukozyten schon aus dieser auf die Erythrozytenschicht abgesetzt.

Diese Schwierigkeit wurde völlig vermieden, als wir das Verhältnis zwischen dem Volum Zitratlösung und Blut in der Weise abänderten, daß zu einem Teile Zitratlösung, statt ein Teil Blut, drei Teile Blut zugesetzt wurden. Dadurch wurde es natürlich notwendig, für die Zitratlösung eine konzentriertere zu nehmen als 0·6%. Demnach wurden 3 Volumina Blut aufgefangen in 1 Volum einer 0·7%igen NaCl-Lösung, in der 1·1% Zitrat aufgelöst war. Nach dieser Methode wurde bei den späteren Versuchen immer verfahren und es wurden dann keine Schwierigkeiten mehr empfunden.

Man kann die Leukozyten noch den zweiten und auch den dritten Tag verwenden. Da sie aber den dritten Tag abgeschwächt sind, wurden sie nur zwei Tage benutzt.

Man bewahrt sie bei niedriger Temperatur, d. h. bei ungefähr 5°. Niedrigere Temperaturen sind nicht zu empfehlen. Sie büßen dadurch von ihrer Lebenstätigkeit ein. Die Aufbewahrung kann entweder in der Form als Zitratplasmasuspension oder als Kochsalzsuspension geschehen. Im ersten Fall hat man sie natürlich vor dem Gebrauch in 0·9%iger NaCl-Lösung auszuwaschen.

Die Erfahrung hat aber gelehrt, daß die Phagozyten sich dann besser halten. Demgegenüber jedoch hat die Aufbewahrung in Kochsalzlösung interessante Tatsachen zutage gefördert. Es hat sich z. B. dabei herausgestellt, daß dann nach 24 Stunden die Zellen zwar ihr phagozytäres Vermögen größtenteils oder fast ganz verloren hatten, daß aber dann Spuren von Stoffen, wie Calcium, Jodoform usw. imstande waren, sie wieder kräftig zu beleben. So war durch Aufenthalt während 16 Stunden in 0·9%iger NaCl-Lösung das phagozytäre Vermögen bis auf 3% gesunken und hob sich dann wieder zu 46% durch Zusatz von 0·01% $CaCl_2$. Dieses Verfahren zeigt also den Einfluß von Spuren Calcium in sehr augenfälliger Weise.

Man könnte geneigt sein, diese Erscheinung dem zuzuschreiben, daß durch den Aufenthalt in reiner NaCl-Lösung die Phagozyten Ca allmählich verlassen hatten. Das kann aber nicht allein die Ursache sein, denn auch Jodoform und andere von uns untersuchte phagozytosebefördernde Stoffe zeigen das Phänomen.

Wie dem auch sei, man kann diese Aufbewahrungsweise auch benützen, um den phagozytosebefördernden Einfluß von Stoffen nach einer anderen als der gewöhnlichen Methode festzustellen.

c) Gewinnung aus Exsudaten.

Um eine beträchtliche Menge Phagozyten zu bekommen, kann ich auch die Injektion von 2 *cm*³ (nicht mehr!) einer gesättigten Kochsalzlösung unter die Schulterhaut des Pferdes empfehlen. Nach 3—4 Tagen entsteht in den meisten Fällen eine sehr bedeutende Schwellung, welche beim Eröffnen ein schönes, dickes, ausgiebiges Exsudat liefert, das einige Tage bestehen bleibt.[1])

In der tierärztlichen Praxis wird diese Injektion bereits lange Zeit zur Erregung einer reaktiven Entzündung behufs der Heilung von Schulterlahmheit angewandt.

Man wird sich fragen, ob zur Gewinnung von Leukozyten auch nicht Exsudat bei spontanen Krankheiten benutzt werden kann. Das ist nur selten möglich. Beim Pferd und Rind ist gewöhnlich das Exsudat zu breiig und sehr oft teilweise zerfallen. Am meisten ist zelliges, pleuritisches Exsudat des Menschen zu empfehlen.

[1]) Osmotischer Druck und Ionenlehre. Bd. 1. S. 402.

Eine oder mehrere Auswaschungen in 0,9%iger Kochsalzlösung, wobei die nicht zerfallenen Zellen sich schnell zu Boden senken, während die ferneren Partikelchen in einer opalisierenden Flüssigkeit suspendiert bleiben, genügen dann oft zur Reinigung der Zellen.

Von den verschiedenen Methoden, um Phagozyten zu gewinnen, scheint mir die unter *b)* beschriebene Zitratmethode am meisten empfehlenswert und wurde auch von *Löhner* in seiner großen Arbeit: Über Normalleukotoxine und ihre Beziehungen zur Phagozyten- und Blutsverwandtschaft[1], benutzt und empfohlen.

Die Methode ziehe ich der aus defibriniertem Blute vor, weil man durch sie viel mehr Phagozyten bekommt. Offenbar wird durch das Defibrinieren eine relativ große Menge Phagozyten zerstört. Daß aber dieses Verfahren gute Dienste leisten kann, geht wohl aus unseren vor 1908 ausgeführten Untersuchungen hervor; auch hat Herr Dr. *J. Hekman* in Rotterdam die Leukozyten aus defibriniertem Blute mit Erfolg für seine Studien über den Einfluß von Tuberkulin auf die Phagozytose angewandt[2].

Die dritte Methode ist kaum anders als an einer tierärztlichen Schule oder an einer Klinik auszuführen.

B. Gewinnung von Leukozyten anderer Tiere.

Es kann erwünscht sein, Leukozyten von anderen Tieren zur Verfügung zu haben. Zu diesem Zweck ist untersucht worden, inwieweit die Zitratmethode auch für Hunde-, Rinder-, Schaf-, Schweine- und Hühnerblut benutzt werden konnte. Es ist mir bis jetzt nur in sehr unvollkommener Weise gelungen, eine leukozytenreiche Suspension zu bekommen.

Es wurde folgenderweise verfahren. Das in Zitratlösung aufgefangene Blut wurde in einer großen Zentrifuge von einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 während ungefähr 10 Minuten zentrifugiert in großen Röhren von ± 150 *cm*³. Auf der Grenze zwischen trübem Plasma und rotem Bodensatz befindet sich dann eine dünne, weiße Schicht, die größtenteils aus Leukozyten besteht und sich mittelst einer mit Gummischlauch verbundenen fein ausgezogenen Pipette abheben läßt. Leider aber kleben dann die Leukozyten in unangenehmer Weise zusammen. Der Inhalt der Pipette wird jedesmal in eine 0,9%ige Kochsalzlösung ausgeblasen. Die Farbe des Gemisches ist dann durch die mitgenommenen Erythrozyten noch ziemlich rot.

Es wurde nun versucht, die roten Blutkörperchen möglichst von den weißen zu trennen. Zu diesem Zweck wurde die Aufschwemmung von roten und weißen Blutkörperchen in Kochsalzlösung in Röhrchen übergeführt, welche oben weit und unten schmal zylindrisch sind. Man brachte nun soviel von der Suspension in die Röhrchen, daß nach Zentrifugierung die Formelemente sich im schmalen Röhrchenteil befanden. Wieder sieht man zwei Schichten

[1] *R. Löhner*, *Pflügers* Archiv 162, 1915, 129.

[2] Briefliche Mitteilung.

eine untere rote und eine obere weißliche Schicht. Letztere ist schon ziemlich hoch, aber enthält noch viel Erythrozyten.

Verhielten sich die roten und weißen Blutkörperchen gegenüber einander bei den verschiedenen Blutarten wie beim Pferdeblut, d. h. senkten sich die Erythrozyten viel schneller zu Boden als die Leukozyten, so würde eine gute Trennung zwischen den beiden Zellenarten durch Wiederholung des soeben beschriebenen Verfahrens unschwer zu erzielen sein. Dem ist aber nicht so. Eine befriedigende Methode zur Erhaltung einer Suspension von Leukozyten aus einer willkürlichen Blutart, die außerdem durch zu kräftiges Zentrifugieren nicht zu viel gelitten haben, steht also noch aus. Die besten Resultate lieferte das Schweineblut, dessen rote Blutkörperchen sich relativ schnell zu Boden senken.

III. Prinzip und Kritik der Methode.

Um den Einfluß verschiedener Agenzien auf das phagozytäre Vermögen zu ermitteln, wäre es natürlich am rationellsten gewesen, den Einfluß der Agenzien auf die Aufnahmefähigkeit jedes einzelnen Phagozyten zu ermitteln. Diese Methode stößt aber, jedenfalls wenn man genaue Resultate zu erzielen wünscht, auf kaum überwindliche Schwierigkeiten.

Deshalb wählten wir eine andere Methode: sie bestand, wie bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde, darin, daß wir in einer Aufschwemmung von Leukozyten in den zu untersuchenden Medien die Prozentzahl derjenigen ermittelten, welche innerhalb einer gewissen Zeit überhaupt Kohlepartikelchen aufgenommen hatten. Diese Prozentzahl bildete ein Maß für den Umfang der Phagozytose in den betreffenden Medien.

Es kann nun die Frage gestellt werden, ob man wirklich berechtigt ist, als Maß für die Phagozytose statt einer Änderung in der Aufnahmefähigkeit jedes einzelnen Phagozyten, die Änderung in der Prozentzahl derjenigen Leukozyten anzunehmen, welche Kohle aufgenommen haben.

Zunächst kann der Einwand erhoben werden, daß nicht alle in einer Suspension vorhandenen Phagozyten in gleichem Grade befähigt sind, phagozytäres Vermögen zu entfalten. Das kann im Alter oder in der Herkunft der einzelnen Zellen oder auch in anderen physiologischen Bedingungen gelegen sein. Bei näherer Betrachtung aber ist dieser Einwand irrelevant. Stellen wir uns nämlich vor, daß in einer Aufschwemmung ein Phagozyt vorhanden ist, der während der Zeit, da er mit Kohle in Berührung war, noch gerade ein Partikelchen davon aufnehmen konnte, so läßt es sich denken, daß diese Zelle das nicht tun wird in einem Medium, welches das phagozytäre Vermögen aller Phagozyten ein wenig herabsetzt. Dagegen werden sich in der Suspension andere Phagozyten befinden, die etwas kräftiger sind als der erst genannte. Diese kräftigeren Phagozyten werden zwar in nachteiliger Weise durch das Agens beeinflußt werden, aber doch noch Phagozytose zeigen können. Es liegt klar auf der Hand, daß die Zahl der kohlehaltigen Phagozyten desto kleiner sein wird, je mehr das hinzugefügte

Agens das phagozytäre Vermögen herabsetzt, denn es werden dann nicht nur die schwächsten Phagozyten unwirksam gemacht, sondern auch die vielen kräftigeren. Aus dieser Überlegung geht hervor, daß man in der Tat berechtigt ist, die Prozentzahl derjenigen Leukozyten, welche Kohle aufgenommen haben, als Maß für die Phagozytose anzunehmen.

Indessen ist diese Schlußfolgerung nur richtig unter der Bedingung, daß das neue zu untersuchende Medium die *Gesamtzahl* der Leukozyten *unverändert* läßt. Denken wir uns nämlich einen Augenblick den Fall, daß eine gewisse Anzahl der zur Leukozytenaufnahme *niemals* fähigen Leukozyten, z. B. Lymphozyten, durch Einwirkung des neuen Mediums zugrunde gegangen sind und die absolute Zahl der kohlehaltigen Leukozyten dieselbe geblieben ist, so würde dessenungeachtet die Prozentzahl der Phagozytose doch größer ausfallen. Hier würde es sich also um einen Fall handeln, daß die Aufnahmefähigkeit der Phagozyten für Kohle unverändert geblieben ist, und trotzdem die Methode ein gesteigertes phagozytäres Vermögen aufweist. Man kann also sagen, daß ein Agens, das mehr Lymphozyten als Phagozyten zerstört, die prozentische Phagozytose zu hoch erscheinen läßt, während ein Agens, das mehr Phagozyten als Lymphozyten zerstört, die prozentische Phagozytose zu klein erscheinen lassen wird. Nun kann man aber schwerlich kontrollieren, ob die in einer Aufschwemmung vorhandenen Phagozyten und Nicht-Phagozyten in gleichem prozentischen Grade zerstört werden. Praktisch ist die Methode also nur dann in quantitativem Sinne brauchbar, wenn das Agens keine Zelle in der Weise zerstört, daß sie sich der Zählung entzieht.

Darüber muß man Sicherheit haben. Man hat demnach zu ermitteln, ob nach der Einwirkung des neuen Mediums die Gesamtzahl der Leukozyten unverändert bleibt. Nur in diesem Falle ist die Methode zuverlässig, und nur dann gewährt die Änderung der Prozentzahl der kohlehaltigen Leukozyten ein zuverlässiges Maß für den untersuchten Einfluß. In der Tat haben wir denn auch wiederholt bei verschiedenen Agentien nachgesehen, ob die Gesamtzahl der Leukozyten sich änderte, und dabei hat sich herausgestellt, daß letzteres niemals der Fall war. Es kann das nicht wundern, denn wir bewegten uns bei dem Zusatz von Wasser, Salz usw. zum natürlichen Medium stets innerhalb der physiologischen Grenzen.

Wir haben noch eine prinzipielle Bemerkung zu machen. Wenn man nach der angegebenen Methode eine Änderung, denken wir uns jetzt einmal eine Abnahme der Phagozytose, findet, so kann das von zwei Ursachen herrühren:

1. Läßt sich denken, daß die Phagozyten an *Aufnahmefähigkeit* eingebüßt haben, so daß z. B. ein Phagozyt, der in seinem ursprünglichen Medium noch gerade phagozytäres Vermögen besaß, im zu untersuchenden Medium dies Vermögen *gar nicht mehr* besitzt.

2. Ist es möglich, daß *nur die Geschwindigkeit* der Phagozytose gelitten hat. In diesem Falle werden die in einer Aufschwemmung vorhandenen Phagozyten, wenn man ihnen nur Zeit genug läßt, um Partikel

chen in sich aufzunehmen, schließlich in gleicher Anzahl Phagozytose zeigen, wie in ihrem ursprünglichen, natürlichen Medium. Es handelte sich hier also bloß um einen chronotropen Effekt, und zwar, wo wie im vorliegenden Fall eine Abnahme der Geschwindigkeit vorlag, um einen negativ-chronotropen Einfluß.

Liegt jedoch der erste Fall vor, mit anderen Worten, ist die Kraft, die Energie der Phagozyten herabgesetzt in dem Sinne, daß die früher Aufnahmefähigen jetzt überhaupt nicht mehr zur Aufnahme von Partikelchen imstande sind, so wird die prozentische Phagozytose im neuen Medium niemals die in der ursprünglichen Flüssigkeit erreichen, wie lange man auch den Leukozyten Gelegenheit zur Phagozytose läßt. Hier handelt es sich also um einen negativ-inotropen Effekt.

Selbstverständlich findet man auch Effekte positiv-chronotroper und positiv-inotroper Natur.

So üben geringe Mengen Calcium und fettlösliche Stoffe, wie Jodoform, Chloroform usw. einen positiv-chronotropen Einfluß auf die Phagozytose aus. Wir werden unten (S. 18—21) einige Beispiele geben.

Es leuchtet also ein, daß man, um zu untersuchen, ob eine Substanz die Phagozytose zu beschleunigen imstande ist, die Dauer des Zusammenseins von Phagozyten und Phagozytoseobjekt dermaßen beschränken muß, daß nur ein Teil der Phagozyten ihre Tätigkeit entfalten können. Gewöhnlich war eine halbe Stunde eine geeignete Zeitdauer.

IV. Die Kohlephagozytose.

A. Die Kohle.

Als Kohle wurde Holzkohle gewählt. Wir benutzten fast immer Carbo Tiliae, aber andere Holzsorten sind auch zu verwenden.

Für die Genauigkeit der Versuchsergebnisse ist der Feinheitsgrad der Kohle von hervorragender Bedeutung. Selbst die von *Merck* bezogene, sehr fein gepulverte Lindenholzkohle (Pharm. G. V.) ist wegen der Anwesenheit vieler grober Teilchen zu dem Zwecke ohne weitere Behandlung ungeeignet. Es ist unmöglich, mit dieser Kohle genaue Zählungen auszuführen. Sind aber die Kohleteilchen fein und in nicht zu großer Menge in der Suspension anwesend, so bereitet die Zählung der kohlehaltigen ebensowenig wie die der kohlefreien Leukozyten einige Schwierigkeit. Am meisten geeignet sind die Partikelchen etwa von der Größe von roten Blutkörperchen. Je gleichmäßiger die Größe ist, desto besser.

Auf welche Weise kann man das Kohlenpulver von geeigneter Beschaffenheit bekommen? Bei der Pulverisierung der käuflichen Kohle haben wir eigentümliche Schwierigkeiten empfunden.

Im gewöhnlichen Porzellanmörser ist eine genügende Feinheit nicht zu erreichen. Es wird dann ein Achatmörser genommen. In demselben werden kleine Mengen Kohle, welche im Porzellanmörser vorgerieben worden sind, so lange zerkleinert, daß sämtliche Kohle der Mörserwand glatt an-

haftet und beim Schütteln sich nicht mehr von dieser ablöst. So lange man keine Übung hat, ist es empfehlenswert, die Größe der Teilchen mit dem Mikroskop zu kontrollieren. Wenn man die zerriebene Kohle trocken aufbewahrt und vor der Anwendung noch einmal nachreibt, so bleibt sie längere Zeit sehr gut verwendbar.

Die Zerkleinerung im Achatmörser erfordert ziemlich lange Zeit. Man kann auch rascher und in bequemer Weise zum Ziele gelangen, und zwar mittelst Schlämmung in absolutem Alkohol.

Man bringt etwas von der feinen Kohle (Pharm. G. V.) in ein Zentrifugenrohr, versetzt mit absolutem Alkohol, schüttelt und zentrifugiert einige Sekunden. Es bleibt dann eine schwarztrübe Flüssigkeit zurück, die man abgießt. Diese Flüssigkeit enthält die allerfeinsten Stäubchen, man wünscht diese zu entfernen, weil es Schwierigkeiten gibt festzustellen, ob sie innerhalb der Leukozyten oder an der Oberfläche liegen.

Jetzt vermischt man den Bodensatz wieder mit absolutem Alkohol, zentrifugiert einige Sekunden und gießt die schwarztrübe Flüssigkeit wieder ab. Letztere enthält nun die Kohleteilchen geeigneter Größe, während die zu groben sich im Bodensatz befinden. Die letztgenannte schwarztrübe Flüssigkeit wird zentrifugiert. Jetzt wird der klare Alkohol entfernt und die rückständige Kohle in einem Trockenofen von Alkohol und etwaigem Wasser befreit und ist zum Gebrauch fertig.

Es ist nicht notwendig, die genannte feine *Merck*sche Kohle als Ausgangssubstanz zu nehmen. Man kann auch gröbere Kohle anwenden, aber muß dann selbst die groben Teilchen entfernen, was mit Hilfe eines Satzes von feinen Sieben (Seide) am leichtesten erzielt wird, wenn man diesen Satz auf einer Schüttelmaschine sich bewegen läßt. Schließlich bekommt man also Kohlenpulver, das dem *Merck*schen entspricht und in der angegebenen Weise mit Alkohol geschlämmt wird.

Fügen wir schließlich noch hinzu, daß die Schlämmung mittelst Wasser erfolglos ist.

B. Versuchsverfahren nebst einigen Beispielen für Berechnung und Schlußfolgerung.

Ein Maßzylinder von einem Liter Inhalt wird mit 250 cm^3 einer 0·7 $^0/_0$igen NaCl-Lösung beschickt, in der 1·1$^0/_0$ zitronensaures Natron aufgelöst worden ist. In diese Flüssigkeit werden ungefähr 750 cm^3 des aus der Vena jugularis strömenden Blutes aufgefangen. Nach Vermischung wird die Suspension während 1 bis 2 Stunden sich selbst überlassen. In dieser Zeit senken sich die roten Blutkörperchen, während eine gelbe trübe Flüssigkeit zurückbleibt, in der sich die Leukozyten und Blutplättchen befinden.

Die trübe, gelbe Flüssigkeit wird mittelst einer mit Gummischlauch versehenen Pipette abgehoben und in Zentrifugenröhrchen von ± 40 cm^3 Inhalt verteilt. Man zentrifugiert in einer elektrischen Zentrifuge, die

unsrige ist eine *Runne*sche und macht ungefähr 3000 Umdrehungen pro Minute. Man läßt die Umdrehungsgeschwindigkeit nur langsam und allmählich auf die Maximumgeschwindigkeit kommen. Nur während 10 Sekunden wird mit der größten Geschwindigkeit gedreht. Auch kann man während 3 Minuten bei 800 Umdrehungen zentrifugieren.

Beim Zentrifugieren senken sich die meisten Leukozyten und auch noch einige rote Blutzellen zu Boden, während die obenstehende trübe Schicht hauptsächlich die Blutplättchen enthält. Diese trübe Schicht wird abgeschenkt; dann werden die Leukozyten zweimal mit 0·9⁰/₀iger Kochsalzlösung ausgewaschen, um das Zitratplasma völlig zu entfernen. Schließlich bekommt man nach Zusatz einiger Kubikzentimeter 0·9⁰/₀iger NaCl-Lösung eine Aufschwemmung, die nur, wenn noch eine relativ große Zahl Erythrozyten vorhanden sind, rötlich ist, sonst weiß. 0·1 oder 0·15 cm^3 dieser dicken Leukozytensuspension wurden mit 3 cm^3 der zu untersuchenden Lösung vermischt; wurden dann 2 Tropfen auf ein Objektglas gebracht und mit einem großen Deckglas gedeckt, so waren 30—40 Leukozyten in einem Gesichtsfeld (*Leitz* Obj. 8, Okul. 3) zu finden. Die Erfahrung lehrt sehr bald, wie die dicke Leukozytensuspension zu diesem Zwecke aussehen muß, mit anderen Worten wie groß die relative Menge Leukozyten und Salzlösung sein muß.

Wenn man nun den Einfluß verschiedener Lösungen auf den Phagozytosegrad vergleichen will, bringt man je 3 cm^3 dieser zu untersuchenden Flüssigkeit in mit Glasstöpsel verschließbare Zylinder von ±15 cm^3 Inhalt. Diese 3 cm^3 werden mit 0·3 cm^3 einer Suspension von Kohle in 0·9⁰/₀iger Kochsalzlösung versetzt und zu diesem Gemisch 0·1 oder 0·15 cm^3 der beschriebenen dicken Leukozytensuspension hinzugefügt.

Der Gehalt der Kohlesuspension an Kohle ist nicht ohne Bedeutung. Enthält die Aufschwemmung zu wenig Kohle, so ist die Möglichkeit, daß die Phagozyten Kohlepartikelchen begegnen, zu gering; nimmt man eine zu konzentrierte Suspension, so wird das mikroskopische Bild undeutlich. Bald aber lehrt man durch die Erfahrung, wieviel Kohle man nehmen soll. Man sieht es dann unmittelbar an der Dunkelheit der Kohle-Kochsalzsuspension. Jedenfalls muß man selbstverständlich für ein und dieselbe Versuchsreihe dieselbe Kohlesuspension nehmen.

Nachdem die Vermischung stattgefunden hat, wird der Inhalt der Röhrchen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine halbe Stunde sich selbst überlassen, damit die zu untersuchende Flüssigkeit ihren Einfluß auf die Phagozyten geltend machen kann. Bei dieser Temperatur findet schon Phagozytose statt, aber nur in geringem Maße. Dann wird das Gestell (vgl. die Fig. 1), in welchem die Röhrchen sich befinden, in ein viereckiges Bad mit Wasser von 37⁰ gebracht, das sich in einem Brutschranke von Körpertemperatur befindet. Es ist verständlich, daß, wenn man die Röhrchen mit ihrem Inhalt ruhig stehen läßt, Leukozyten und Kohleteilchen sich auf den Boden senken. Auch würden die weißen Blutkörperchen an die Glaswand kleben und nicht leicht davon zu entfernen und also die Zahlen für die

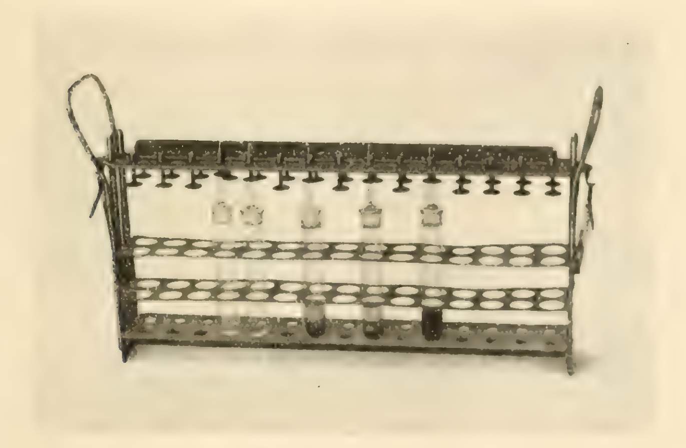
Phagozytose nicht zuverlässig sein. Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, wird das Gestell jede 5 Minuten einige Male umgekehrt, wodurch die Suspension wieder homogen wird. Das Gestell ist derweise eingerichtet, daß beim Umkehren die Stöpsel in den Röhrchen befestigt bleiben.

Wünscht man die Phagozytose zu beendigen, so wird das Gestell in einen mit Eiswasser gefüllten Behälter übergebracht und werden die Röhrchen mit 1 *cm*³ 1%iger Formollösung oder Osmiumsäurelösung beschickt.

Jetzt können Präparate angefertigt werden. Es kann dies derweise geschehen, daß man nach vorheriger Bewegung des Röhrchens ein paar Tropfen auf einen gewöhnlichen Objektträger bringt, diesen mit einem großen Deckglase bedeckt und in einem Paraffinleistchen einschließt. Oder man kann eine Vorrichtung anfertigen, welche an eine Zählkammer



Fig. 1.



erinnert. Zu diesem Zweck nimmt man einen Objektträger, kittet ein großes Deckglas darauf (gleiche Teile Harz und Wachs), das eine runde Öffnung trägt. In diese Öffnung werden zwei Tropfen der zu untersuchenden Suspension gebracht, wonach mit einem anderen Deckglas bedeckt wird.

Für die Besichtigung benutzten wir *Zeiss* Obj. E, Okul. 2, *Leitz* Obj. 8, Okul. 3. Mancher Forscher dürfte es vorziehen, die Zählungen der kohlehaltigen und nicht kohlehaltigen Leukozyten in einem vertikal gestellten Bilde auszuführen. Zu diesem Zweck legt man das Präparat in gewöhnlicher Weise in horizontaler Lage in der verschiebbaren Objekttafel auf den Mikroskopiertisch und fängt das Bild auf ein oberhalb des Okulars gestelltes Prisma derweise auf, daß es auf ein mit weißem Papier bedecktes vertikales Brett vergrößert aufgefangen wird. Um das Zählen zu erleichtern, sind auf dem Papier durch horizontale und vertikale Linien Quadrate gezeichnet. Das runde Feld hat einen Durchmesser von etwa 18 *cm*. Die Beleuchtung stammt von einer kleinen Bogenlampe. Natürlich ist dafür

gesorgt, daß dessen Licht bloß auf den Spiegel des Mikroskops fällt. Das Zimmer ist verdunkelt.

Um zuverlässige Resultate zu bekommen, ist es entschieden notwendig, mit größter Sorgfalt zu arbeiten. Diese Sorgfalt bezieht sich nicht nur auf die Reinheit der Flüssigkeiten, sondern auch, und das soll man keinen Augenblick vergessen, auf die Sauberkeit und die Qualität des Glases. Es ist uns vorgekommen, daß auf einmal jede Phagozytose in 0·9%iger Kochsalzlösung fehlte, während sie in einem vorigen Versuche mehr als 40% betrug. Schließlich entdeckten wir, daß die Stöpselgläschen die Ursache waren. Neue gut gereinigte Exemplare gaben dann mit derselben Kochsalz-Leukozytensuspension wieder die erwartete Phagozytose. Am meisten empfehlenswert ist es deshalb, das Glasgerät von Jena-Normalglas zu nehmen.[1])

Die Berechnung des Phagozytosegrades ist sehr einfach. Man zählt in einem Gesichtsfelde zunächst die sämtlichen Leukozyten und dann diejenigen, die Kohle aufgenommen haben. Der Quotient dient dann als Grad der Phagozytose.

Man kann auch, wenn es sich um Pferdeleukozyten handelt, in denen bekanntlich viele Körnerzellen vorkommen (Mastzellen), diese von der Zählung ausschließen; natürlich wird dadurch der Grad der Phagozytose durch eine höhere Zahl ausgedrückt. Diese Zellen, welche bekanntlich kein phagozytäres Vermögen ausüben, sind äußerst leicht von den anderen Leukozyten zu unterscheiden, so daß das Nichtmitzählen dieser Gebilde keinen Fehler herbeiführen kann.

Wir pflegen, und offenbar hat es auch *Löhner* (l. c.) getan, für jeden Versuch etwa 600 Leukozyten zu untersuchen.

Wir geben hier einige Beispiele für Berechnung und Schlußfolgerung:

Zusatz von Kalziumchlorid zu 0·9%iger Kochsalzlösung.

Die Leukozyten waren 30 Minuten in der Gelegenheit, Kohle aufzunehmen.

Flüssigkeiten	Anzahl der untersuchten Leukozyten	Anzahl der untersuchten Leukozyten, die Kohle aufgenommen haben	Prozentgehalt der Kohle enthaltenden Leukozyten	Zunahme der Phagozytose durch $CaCl_2$
0·9%ige NaCl-Lösung .	748	154	$\frac{154}{748} \times 100 = 20{\cdot}6\%$	
0·9%ige NaCl-Lösung + 0·02% $CaCl_2$ . .	694	214	$\frac{214}{694} \times 100 = 30{\cdot}8\%$	$\frac{30{\cdot}8 - 20{\cdot}6}{20{\cdot}6} = 49{\cdot}5\%$
0·9%ige NaCl-Lösung + 0·1% $CaCl_2$ . . .	566	190	$\frac{190}{566} \times 100 = 33{\cdot}5\%$	$\frac{33{\cdot}5 - 20{\cdot}6}{20{\cdot}6} = 62{\cdot}6\%$

[1]) Wie mir Herr Dr. *J. Hekman* in einer brieflichen Mitteilung bezüglich seiner Erfahrungen über unsere Phagozytosemethode berichtet, hat er ähnliche Erfahrungen gemacht.

Diese Tabelle lehrt, daß Zusatz von nur 0·02% $CaCl_2$ zu der 0·9%igen NaCl-Lösung eine Steigerung der Phagozytose von 49·5% veranlaßt hat. Die Steigerung des phagozytaren Vermogens nahm noch zu, als 0·1% $CaCl_2$ hinzugefügt wurde (62·6%); jedoch war diese Zunahme verhältnismäßig recht groß, was wohl daher ruhren wird, daß bei dieser großen $CaCl_2$-Zugabe sowohl die Steigerung der osmotischen Konzentration, wie auch der Kalziumgehalt als solcher sich im nachteiligen Sinne geltend machten.

Zusatz von Kalziumchlorid zum Serum.

Die Leukozyten waren 20 Minuten in der Gelegenheit, Kohle aufzunehmen

Flussigkeiten	Prozentgehalt der Leukozyten, welche Kohle aufgenommen haben	Zunahme der Phagozytose
Serum + 0% $CaCl_2$	$\frac{132}{612} \times 100 = 21·2\%$ [1]	
„ + 0·005% $CaCl_2$ . . .	$\frac{225}{861} \times 100 = 26·0\%$	$\frac{26 - 21·2}{21·2} = 22·6\%$
„ + 0·05% $CaCl_2$ . . .	$\frac{180}{652} \times 100 = 27·6\%$	$\frac{27·6 - 21·2}{21·2} = 30·2\%$
„ + 0·25% $CaCl_2$ . . .	$\frac{162}{598} \times 100 = 27·0\%$	$\frac{27 - 21·2}{21·2} = 27·3\%$
„ + 0·5% $CaCl_2$ . . .	$\frac{0}{724} \times 100 = 0\%$	0%

Man sieht, daß durch Steigerung des $CaCl_2$-Gehaltes um bloß 0·005% eine erhebliche Zunahme der Phagozytose auftritt, welche bei weiterer Zugabe zunimmt und dann allmählich abnimmt. Beträgt die Zunahme 0·5%, so zeigt sich das phagozytäre Vermögen vollständig gelähmt.

[1] Also haben von den 612 untersuchten Leukozyten 132 Kohle aufgenommen.

Konzentration der Chloroformlösung, in der ein günstiger Einfluß auf die Phagozytose noch zu beobachten ist.

Flüssigkeiten	Prozentgehalt der Leukozyten, die Kohle aufgenommen haben
NaCl 0·9%	$\frac{174}{428} \times 100 = 40·6\%$[1]
	$\frac{238}{562} \times 100 = 41·2\%$
+ Chloroform 1 : 20.000	$\frac{244}{480} \times 100 = 50·0\%$
	$\frac{225}{451} \times 100 = 49·8\%$
+ „ 1 : 100.000	$\frac{254}{519} \times 100 = 60·6\%$
	$\frac{382}{455} \times 100 = 60·1\%$
+ „ 1 : 500.000	$\frac{332}{582} \times 100 = 57\%$
	$\frac{219}{370} \times 100 = 59·1\%$
+ „ 1 : 5.000.000	$\frac{379}{860} \times 100 = 43·6\%$
	$\frac{298}{66} \times 100 = 45\%$

Man sieht, daß in einer Konzentration von 1 : 5,000.000 noch eine deutliche Steigerung der Phagozytose wahrnehmbar ist.

Die Parallelversuche geben einen Eindruck von der Genauigkeit der Methode.

Konzentration der Benzollösung, in der der Einfluß auf die Phagozytose noch zu beobachten ist.

Die Phagozyten waren 30 Minuten in der Gelegenheit, Kohle aufzunehmen.

Flüssigkeiten	Prozentgehalt der Leukozyten, die Kohle aufgenommen haben
NaCl 0·9%	$\frac{226}{642} \times 100 = 41·4\%$
	$\frac{164}{405} \times 100 = 40·5\%$

[1] Man wird sich fragen, warum hier die Phagozytose in reiner NaCl-Lösung so bedeutend höher erscheint als in der ersten Tabelle. Es wird das dadurch verursacht, daß hier in der Leukozytensuspension eine relativ hohe Zahl von Phagozyten vorhanden war.

Flüssigkeiten	Prozentgehalt der Leukozyten, die Kohle aufgenommen haben
+ Benzol 1 : 5000 . . .	$\frac{349}{694} \times 100 = 50{\cdot}2\%$ $\frac{282}{576} \times 100 = 48{\cdot}9\%$
+ „ 1 : 100.000	$\frac{305}{602} \times 100 = 50{\cdot}6\%$ $\frac{373}{758} \times 100 = 49{\cdot}2\%$
+ „ 1 : 500.000	$\frac{276}{478} \times 100 = 57{\cdot}7\%$ $\frac{282}{466} \times 100 = 60{\cdot}5\%$
+ „ 1 : 5.000.000	$\frac{356}{807} \times 100 = 44{\cdot}1\%$ $\frac{168}{412} \times 100 = 40{\cdot}7\%$

Auch Benzol regt also die Phagozytose an, am kräftigsten in einer Verdünnung 1 : 500.000. In stärkeren Konzentrationen macht sich der lähmende Einfluß des Narkotikums geltend.

Einfluß von Jodoform auf die Phagozytose.

Beispiel einer positiv-chronotropen Wirkung.

Zeit, während der die Phagozyten Kohlenpartikelchen aufnehmen konnten	Prozentgehalt der Leukozyten, die Kohle aufgenommen haben.	
	Die Leukozyten liegen in NaCl 0·9%	Die Leukozyten liegen in einer gesättigten Lösung von Jodoform in NaCl 0·9% (1 : 100.000)
10 Minuten	$\frac{173}{424} \times 100 = 40{\cdot}8\%$	$\frac{256}{450} \times 100 = 56{\cdot}8\%$
20 „	$\frac{185}{342} \times 100 = 54\%$	$\frac{205}{496} \times 100 = 61{\cdot}4\%$
30 „	$\frac{236}{430} \times 100 = 53{\cdot}8\%$	$\frac{286}{412} \times 100 = 69{\cdot}4\%$
1 Stunde	$\frac{304}{520} \times 100 = 50{\cdot}5\%$	$\frac{356}{511} \times 100 = 69{\cdot}9\%$
1½ Stunde	$\frac{402}{597} \times 100 = 67{\cdot}3\%$	$\frac{381}{543} \times 100 = 70{\cdot}1\%$

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß nach einer Berührung von Kohle und Phagozyten während 10 Minuten die letzteren mehr Kohle aufgenommen haben bei Anwesenheit von Spuren Jodoform. Das gleiche ist der Fall, wenn die Zeitdauer 20, 30 und 60 Minuten war. Schließlich jedoch, nach

$1^1/_2$ Stunden ist der Phagozytosegrad nahezu derselbe. Hieraus geht hervor, daß das Jodoform nur eine beschleunigende Wirkung ausgeübt, mit anderen Worten eine Wirkung positiv-chronotroper Natur.

Der Einfluß einer hyperisotonischen NaCl-Lösung.

Beispiel einer negativ-inotropen Wirkung.

Zeit, während der die Phagozyten mit Kohle in Berührung waren	Prozentgehalt der Leukozyten, die Kohle aufgenommen haben	
	Die Leukozyten liegen in NaCl 0·9%	Die Leukozyten liegen in NaCl 1·1%
15 Minuten	$\frac{99}{366} \times 100 = 25{\cdot}6\%$	$\frac{143}{357} \times 100 = 40\%$
$^1/_2$ Stunde	$\frac{206}{460} \times 100 = 44{\cdot}7\%$	$\frac{242}{569} \times 100 = 42{\cdot}5\%$
1 „	$\frac{333}{621} \times 100 = 53{\cdot}6\%$	$\frac{221}{421} \times 100 = 52{\cdot}4\%$
$1^1/_2$ Stunde	$\frac{573}{962} \times 100 = 59{\cdot}5\%$	$\frac{348}{667} \times 100 = 52{\cdot}1\%$

Die Einwirkungsdauer der beiden Kochsalzmedia vor dem Zusatz von Kohle war $1^1/_2$ Stunde.

Offenbar hat hier die 1·1%ige NaCl-Lösung eine schwächende Wirkung auf die Phagozyten ausgeübt. Bleibt ja in dieser Lösung die Phagozytose (±52%) hinter der in der 0·9%igen NaCl-Lösung (59·5%) zurück.

Einfluß von Kalziumchlorid auf die Phagozytose.

Beispiel einer positiv-chronotropen Wirkung.

Zeit, während der die Phagozyten mit der Kohle in Berührung waren	Prozentgehalt der Leukozyten, die Kohle aufgenommen haben		Prozentische Zunahme der Phagozytose durch Kalzium
	Die Leukozyten liegen in NaCl 0·9%	Die Leukozyten liegen in NaCl 0·9% + $CaCl_2$ 0·05%	
10 Minuten	$\frac{183}{493} \times 100 = 37{\cdot}1\%$	$\frac{105}{405} \times 100 = 45{\cdot}9\%$	23·7%
1 Stunde	$\frac{142}{294} \times 100 = 48{\cdot}2\%$	$\frac{241}{369} \times 100 = 65{\cdot}3\%$	35·4%
2 Stunden	$\frac{214}{333} \times 100 = 64{\cdot}2\%$	$\frac{243}{384} \times 100 = 64{\cdot}2\%$	0%

Der Einfluß des Kalziums auf die Phagozytose ist also positiv-chronotroper Natur. Denn nach zwei Stunden hat die Phagozytose in der reinen NaCl-Lösung dieselbe Größe erreicht als in der Ca-haltigen.

Einfluß von Wasserstoffsuperoxyd auf die Phagozytose.

Beispiel einer positiv-inotropen Wirkung.

Zeitdauer, während welcher die Phagozyten Amylumkörnchen aufnehmen konnten	Prozentgehalt der Leukozyten, welche Amylum [illegible]	
	Die Phagozyten liegen in $2\frac{1}{2}\%$ Serum enthaltender 0·9%iger NaCl-Lösung	[illegible]
10 Minuten	0 %	2·[illegible] %
20 Minuten	22·1 %	31·3 %
30 Minuten	27·0 %	40·9 %
1 Stunde	45·0 %	53·2 %
$1\frac{1}{2}$ Stunden	43·6 %	55·5 %

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß H_2O_2 eine bleibende Steigerung der Phagozytose herbeigeführt hat. Die Phagozytose in H_2O_2-freier Kochsalzlösung ($\pm 45\%$) erreicht die in H_2O_2-haltigen Kochsalzlösung (55·5%) nicht.

Es handelt sich hier also nicht einfach um eine Beschleunigung, sondern jedenfalls auch um eine Kräftigung.

Einfluß von Wasserstoffsuperoxyd auf die Phagozytose.

Beispiel einer positiv-inotropen Wirkung.

	Phagozytose	Mittelwert
Leukozyten 4mal mit seröser NaCl-Lösung ausgewaschen (Kontrollversuch)	43·7 % 40·0 % 40·2 %	41·3 %
Leukozyten 2mal mit H_2O_2 enthaltender seröser NaCl-Lösung behandelt, dann 2mal mit H_2O_2-freier seröser NaCl-Lösung ausgewaschen	53·3 % 54·0 % 55·0 %	54·1 %

Hier sieht man, daß auch nach Auswaschung der mit H_2O_2 behandelten Leukozyten die Steigerung des Phagozytosegrades geblieben ist.

V. Die Amylumphagozytose.

Wie bereits erwähnt, ist in der letzten Zeit auch Amylum als Phagozytoseobjekt von uns benutzt worden.[1] Die Anwendung von Amylum und speziell von Reismehlkörnern für quantitative Phagozytoseuntersuchungen hat

[1] *Hamburger*, Zur Biologie der Phagozyten. Die Bedeutung von [illegible] für die Phagozytose. Intern. Zeitschr. f. physik.-chem. Biologie. 2. 1915. 227. — Über den Einfluß von Spuren Zyankalium auf die Phagozytose. Ebenda. 2. 1915. 245. — Phagozyten und Atemzentrum. Erklärung des Exzitationsstadiums bei der Narkose. Ebenda. 2. 1915. 249. — Der Einfluß von Wasserstoffsuperoxyd auf die Phagozytose. Ebenda. 2. 1915. 255.

große Vorzüge. Zunächst braucht das Objekt kaum einige Vorbereitung; zweitens besitzen die Körner eine sehr geeignete und auch die gleiche Größe. Drittens liefert das Objekt bei Einhaltung der hierunter zu beschreibenden Fürsorge ausgezeichnete Resultate. Der mittlere Fehler ist hier gewiß nicht größer als bei Kohle. Nur einen Nachteil muß ich verzeichnen und das ist die Tatsache, daß wenigstens Pferdeleukozyten die Körner nur dann aufnehmen, wenn zu gleicher Zeit auch etwas Serum (hierzu genügt $2^1/_2$ Volumprozent) vorhanden ist.

Ouweleen [1]) hat gefunden, daß für die Aufnahme von Amylum 2 Substanzen erforderlich sind: zunächst eine thermolabile, im Serum sich befindende Substanz, welche von den Amylumkörnern adsorbiert wird [2]) und eine Adhäsion des Amylumkorns an die Phagozyten herbeiführt. Weiter ist dann noch eine zweite Substanz nötig, um die Aufnahme des adhärierenden Amylumkorns herbeizuführen. Man kann dafür auch Ovalbumin nehmen. Letztere Wirkung beruht auf einer Erniedrigung der Oberflächenspannung der Phagozyten.

Es scheint, daß es Leukozyten gibt, die ohne Zusatz von Serum Amylum aufzunehmen imstande sind. *Porges* [3]) nämlich gibt an, daß Amylum aufgenommen wurde in einer Suspension von Cavia-Leukozyten.

Nach *Snapper* [4]) können auch Menschenleukozyten Amylum aus Kochsalzlösung aufnehmen, aber auch hier wie beim Pferd müssen etwa 2 Volumprozent Serum oder Plasma vorhanden sein. Das war auch der Fall, wenn er 1 Tropfen Blut in $1^1/_2$ *cm*³ einer undurchsichtigen Suspension von Amylum in 0·9%iger NaCl-Lösung brachte. Bei dieser Verdünnung blieb das Blut ohne jeden Zusatz flüssig. Nach zwei Stunden hatten alle Phagozyten Amylum aufgenommen.

Die Präparate waren mit Polychromblau gefärbt. Man fragt sich, ob diese Methode nicht in dem von uns angegebenen Sinne zu benutzen wäre, um den Einfluß verschiedenartiger Stoffe auf das phagozytäre Vermögen von Menschenphagozyten zu studieren. Man würde die Methode dann dahin zu modifizieren haben, daß die Amylumkörner nicht während zwei Stunden mit den Phagozyten zusammen wären, wodurch sie alle die Gelegenheit haben, sich Amylum zu bemächtigen, sondern kürzer, z. B. 20 bis 30 Minuten. Es würde sich dadurch herausstellen können, ob eine hinzugefügte Substanz Beschleunigung herbeigeführt hat, usw. Beim Blut anderer Individuen, wie Pferd, Rind, Schwein, Hund, Kaninchen konnte ich das Verfahren nicht anwenden, weil diese Blutarten zu wenig Phagozyten im Präparat zeigen.

Snapper hat mittelst seiner Methode nur untersuchen wollen, inwieweit bei verschiedenen Krankheiten die Phagozyten zur Aufnahme von

---

[1]) *J. Ouweleen*, Over den invloed van serum op de phagocytose. Dissertation Groningen, 1915. Vgl. auch dessen Arbeiten in *Pflügers* Archiv, 1916.

[2]) Sie ist durch Auswaschung mit Kochsalzlösung nicht mehr davon zu entfernen.

[3]) *Porges*, Zeitschr. f. Immunitätsforschung. Origin. 2. 1909. 4.

[4]) *Snapper*, Nederl. Tijdschr. v. Geneeskunde. 1914. p. 2000.

Amylum überhaupt imstande waren, und ließ darum Blut und Amylum lange Zeit (2 Stunden) zusammen. Nebenbei sei erwähnt, daß bei allen von ihm untersuchten Krankheiten die sämtlichen Blutphagozyten Amylum aufnehmen konnten.

Schreiten wir jetzt zur Beschreibung des in unserem Laboratorium geübten Versuchsverfahrens, das in der Tat ausgezeichnete Resultate geliefert hat.

100 *mg* Reismehl werden, um eventuelle Unsauberkeiten zu entfernen, zweimal mittelst der Zentrifuge in 0·9%iger Kochsalzlösung ausgewaschen und der Bodensatz in 0·8 *cm*³ 0·9%iger Kochsalzlösung verteilt.

In mit Glasstöpseln versehenen Röhrchen (vgl. die Fig. 1, S. 15) werden 4 *cm*³ der zu vergleichenden Flüssigkeiten mit je 0·1 *cm*³ Serum beschickt und damit vermischt. Dann wird 0·3 *cm*³ der dicken Leukozytensuspension hinzugefügt. Nachdem die Gemische eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen gewesen sind, damit die zu untersuchenden Flüssigkeiten ihren Einfluß auf die Phagozyten geltend machen können, wird 0·3 *cm*³ der soeben genannten Suspension von Amylum in Kochsalzlösung hinzugefügt.

Nach diesem Zusatz wird das Gemisch eine Viertelstunde sich selbst überlassen und jede 5 Minuten in einem Gestell vorsichtig bewegt, um der Homogenität der Suspension so gut wie möglich sicher zu sein. Wie auch bei der Kohlephagozytose befindet sich das Gestell in einem Behälter, der Wasser von 37° C enthält. Wenn man die Phagozytose zu beendigen wünscht, wird das Gestell in Eis gesetzt und die Röhrchen schnell nach einander von Formalin versehen. Nachdem also die Fixation stattgefunden hat, wird ein Tropfen der trüben Flüssigkeit auf einen Objektträger gebracht (siehe oben S. 15), mit einem Tropfen Jodjodkalilösung vermischt und werden die Zählungen verrichtet.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß diese Weise von Jodzusatz der Zufügung von Jodjodkali zu der Gesamtflüssigkeit vorzuziehen ist. Man soll nicht mehr I in KI auflösen, als für eine leichte Blaufärbung der Stärkekörnchen notwendig ist.

Über die Bewertung der Adstringentien mit Hilfe von Blutkörperchen.

Von **R. Kobert**, Rostock.

1. Erläuternde Vorbemerkungen.

Die pharmakologische Gruppe der Adstringentien hat von dem lateinischen Worte adstringere, zusammenziehen, ihren Namen. Ihr kommen vier biologische Merkmale zu: 1. Die hierhergehörigen Mittel schmecken zusammenziehend; 2. sie rufen auf wunden Flächen eine Häutchenbildung hervor; 3. sie rufen auf entzündlich geschwollenen Schleimhautflächen unter Wasserentziehung eine Abschwellung hervor; 4. sie verwandeln epithelentblößte abgezogene Häute von Rindern, Ziegen, Schafen, Rehen usw. in Leder. Sie decken sich daher mit der Gruppe von Stoffen, welche die Praxis der Gerber als Gerbmittel verwendet. Eine rein chemische Definition dieser Stoffe hat ihre Schwierigkeiten. So sagt *Beilstein*[1]: „Es werden gegenwärtig unter der Bezeichnung Gerbstoffe eine Reihe verschiedenartiger Körper zusammengefaßt, denen eigentlich nur die Eigenschaft zukommt, mit Eisenchlorid eine blaue oder grüne Färbung zu erzeugen." *Th. Waage*[2] definiert sie als Stoffe, die mit dem Gerbstoff der Eichenrinde chemische und physikalische Ähnlichkeit besitzen. *Nickel*[3] bezeichnet sie als oxyaromatische Verbindungen. *E. Schmidt*[4] versteht darunter eine Anzahl wenig charakterisierter, stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff bestehender, im Pflanzenreich weit verbreiteter, meist amorpher Körper, die sich durch verschiedenartige gemeinsame Eigenschaften kennzeichnen. Besonders ist zu erwähnen, daß sie bei trockener Destillation Zersetzung erleiden unter Bildung meist von Brenzkatechin, seltener von Pyrogallol, daß sie bei der Hydrolyse Phlobaphene liefern, und daß sie beim Schmelzen mit Kalihydrat aromatische Verbin-

[1]) *Beilstein*, Handbuch der org. Chemie. 2. Aufl. Bd. **3**. S. 431.

[2]) *Th. Waage*, Berichte der Deutschen Pharmazeut. Ges. Jahrg. **1**. S. 92 (1891).

[3]) *Nickel*, Naturwiss. Wochenschr. Jahrg. 1889, S. 309 und Jahrg. 1891, S. 91.

[4]) *E. Schmidt*, Ausführl. Lehrbuch der pharmaz. Chemie. Bd. **2**. S. 1067 (1899); 5. Aufl. Bd. 2. S. 1472 (1911).

dungen geben, und zwar meist Phlorogluzin und Protokatechusäure. *Czapek*[1]) ist nicht imstande, unsere Stoffe rein chemisch zu definieren. Er sagt: „Die große Menge der als Gerbstoffe bezeichneten Pflanzensubstanzen haben als gemeinsame Charaktere den zusammenziehenden Geschmack, die adstringierende Wirkung auf die Schleimhäute, die schwarzliche Reaktion mit den Eisensalzen, die Fällbarkeit mit Eiweiß, Leim, Alkaloiden, Kaliumdichromat; endlich liefern sie leicht braun und rot gefärbte Oxydationsprodukte."

Bei der außerordentlichen Verbreitung der Gerbstoffe über fast alle Klassen der Gefäßkryptogamen und Phanerogamen kommt der Pharmakolog und der Pflanzenphysiolog bei der systematischen Untersuchung fast jeder Pflanze in die Lage, Pflanzenauszüge darauf prüfen zu müssen, ob sie Gerbstoffe enthalten oder nicht. Es dürfte daher eine neue und noch dazu sehr einfache Methode, diese Stoffe nicht nur qualitativ nachzuweisen, sondern auch sich sogar über die Stärke ihrer Wirkung zu orientieren, vielleicht erwünscht sein.

Während an dem Austritt von Hämoglobin aus den roten Blutkörperchen unter dem Einfluß von Saponinen unzweifelhaft die Lipoide der Randschicht der Blutkörperchen den Hauptanteil haben, muß der Vorgang der Agglutination und der Ausflockung durch pflanzliche und tierische Stoffe anders aufgefaßt werden. Hier spielt ohne Zweifel der protoplasmatische Teil des Stromas eine Rolle. Die stärksten pflanzlichen Agglutinine, wie Abrin, Rizin, Phasin[2]), haben zu den Lipoiden keine besondere Affinität, während sie mit gewissen Proteinen wasserunlösliche lockere Verbindungen eingehen. Es ist daher höchstwahrscheinlich, daß die Agglutination der roten Blutkörperchen durch diese Stoffe auf Verbindung mit dem protoplasmatischen Teile der Randschicht beruht. Genau in derselben Weise erklärt sich auch das Phänomen, von dem wir hier zu reden haben, nämlich die Agglutination der roten Blutkörperchen durch die vegetabilischen und künstlichen Gerbstoffe, sowie die meist unorganischen Salze der Gruppe der mineralischen Adstringentien.

Seit mehr als 60 Jahren ist die Frage, ob die roten Blutkörperchen der Wirbeltiere eine echte Membran haben, und wie man diese am besten sichtbar machen kann, in Fluß. *Roberts*[3]) war der erste, der zur Sichtbarmachung dieser Fälle Galläpfeltannin anwandte. Mit Hilfe dieses und anderer Reagentien sah er a duplicate membrane; in other words within the outer covering there exists an interior vesicle which encloses the coloured contents. Der Dorpater pathologische Anatom *Artur Boettcher*[4])

[1]) *Czapek*, Biochemie der Pflanzen. Bd. 2, S. 569 (1905).

[2]) Vergl. *R. Kobert*, Beiträge zur Kenntnis der vegetabilischen Hämagglutinine. Eine auf Veranlassung der kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. ausgeführte und durch Verleihung des Liebigstipendiums unterstützte Experimentaluntersuchung. In 2 Teilen. Berlin 1913.

[3]) *Roberts*, Quarterly Journal of microsc. science S. 170 (1863).

[4]) *A. Boettcher*, Untersuchungen über die roten Blutkörperchen der Wirbeltiere. *Virchows* Arch. Bd. 36, S. 342 (1866).

wiederholte und erweiterte diese Versuche und kam dabei zu der Erkenntnis, daß die Gerbsäure mit der Randsubstanz der Blutkörperchen z. B. des Salamanders eine in schwach saurer Lösung unlösliche Verbindung eingeht, die unter dem Mikroskop als sehr deutlich sichtbare, doppelt konturierte Membran erscheint. Auch das Innere des Raumes erscheint sehr bald von zahlreichen starren Fäden durchzogen, die sich nach dem Kern (wo ein solcher vorhanden ist) hinziehen. Zwischen dem Bau der Blutkörperchen der Amphibien, Vögel, Säugetiere und Menschen besteht nach *Boettcher* in bezug auf diese Reaktion eine vollständige Analogie.

In den letzten 15 Jahren ist die Frage nach der Existenz der Blutkörperchenmembran mit Zuhilfenahme aller Mittel der modernen Histologie und der mikroskopischen Technik erneut im Angriff genommen worden; ich erinnere nur an die Arbeiten von *Weidenreich* [1]), *Meres* [2]) und *Ruzicka*. [3]) Alle drei Autoren geben die Existenz einer Membran zum mindesten für die roten Blutkörperchen der Säugetiere zu. Daß sie semipermeabel ist, geht aus den Untersuchungen von *Koeppe* [4]) und *Hamburger* [5]) hervor. Nach *Hofmeisters* Schüler *Pascucci* [6]) besteht sie aus einem eiweißartigen Gerüst, in das Lezithin und Cholesterin eingelagert sind. Dies ist durchaus auch meine Ansicht.

An diese Blutkörperchenmembran adsorbieren sich sowohl die organischen als die unorganischen Adstringentien und machen dadurch die Membran deutlicher sichtbar, ja sie rufen das Bild einer Doppelmembran hervor. Die Semipermeabilität hört dabei auf.

Der die Gerbung bedingende Vorgang beim Einlegen tierischer Kutis in nicht alkalische Lösungen von pflanzlichen, mineralischen und künstlichen Gerbstoffen verläuft nach neueren Untersuchungen in zwei Phasen.

In der ersten Phase handelt es sich um Flächenanziehung (Adsorption) eines hydrophilen Kolloides, d. h. der eingeweichten Haut, auf ein umgekehrt geladenes gelöstes oder wenigstens fein suspendiertes meist kolloides Gerbmittel. Hier besteht eine nicht zu verkennende Analogie zu gewissen Färbungen, über

[1]) *Franz Weidenreich*, Studien über das Blut und die blutbildenden Organe. Arch. f. mikr. Anat. u. Entw. Bd. **61**. S. 45 (1902) und Bd. **66**. S. 296 (1905); Ergebnisse der Anat. u. Entw. Bd. **13**. (1903) u. Bd. **14**. S. 444 (1904); Folia haematologica. Jahrg. **2**. Nr. 2 (1905); Anat. Anzeiger. Bd. **27**. S. 595 (1905).

[2]) *Friedr. Meres*, Anat. Anzeiger. Bd. **24**. Nr. 18 (1904); Bd. **26**. Nr. 20. S. 529 (1905); Arch. f. mikr. Anat. u. Entw. Bd. **77**. Abt. I. S. 533 (1911).

[3]) *Vlad. Ruzicka*, Kritische Bemerkungen zur Frage der Membran und der inneren Struktur der Säugetiererythrozyten. Anat. Anzeiger. Bd. **28**. Nr. 17 u. 18 (1906).

[4]) *Koeppe*, Arch. f. Anat. u. Physiol. Jahrg. **1899**, S. 504 u. Jahrg. 1900, S. 308; Arch. f. die ges. Physiol. Bd. **99** (1903) u. Bd. **107** (1905).

[5]) *H. J. Hamburger*, Osmotischer Druck und Ionenlehre. Bd. **1**. S. 337 (Wiesbaden 1902).

[6]) *Pascucci*, Die Zusammensetzung des Blutkörperchenstromas. *Hofmeisters* Beiträge. Bd. **6** (1905).

die *J. Traube*[1]) sich folgendermaßen ausspricht: „Alles in allem haben wir zum mindesten im allgemeinen den Farbvorgang als einen kolloidchemischen aufzufassen. Die Fasern haben im wesentlichen die Eigenschaften eines im allgemeinen elektronegativ geladenen Gels von verschiedenem Quellungsgrade. Gespeichert werden am besten hochkolloide Farbstoffe und solche, welche entquellende Eigenschaften haben. Der Farbstoff wird auf der Faseroberfläche im aggregierten Zustande adsorbiert." Auch auf den Fasern der zu gerbenden Haut wird das Gerbmittel in aggregiertem Zustande adsorbiert und wirkt auch hier entquellend. Daraus erklärt sich der zusammenziehende Geschmack der Gerbmittel, den wir oft als Tintengeschmack bezeichnen. Er geht in der Tat mit einer Zusammenziehung der Zungenoberfläche und der Rachenschleimhaut Hand in Hand. Je stärker geschwollen eine Schleimhaut ist, desto stärker ist die schwellungvermindernde Wirkung unserer Mittel. Die Adsorption von Gerbstoffen sowohl durch die tote Haut als durch Wundoberflächen und Schleimhäute ist eine so starke, daß davon nicht nur wahre Lösungen, sondern selbst Suspensionen von Gerbstoffen betroffen werden. Ja nach *W. Moeller*[2]) sind alle Gerbbrühen und daher auch unsere adstringierenden Dekokte gar keine echten Lösungen, sondern „peptisierte Sole". Alle gerbenden Substanzen enthalten nach dem Genannten Gele (Phlobaphene), die durch einen löslichen Körper, den Peptisator (eine Gerbsäure), in wässeriger Lösung zu einem Sole peptisiert, d. h. in eine Pseudolösung umgewandelt sind. Bei der Adsorption wird durch die adsorbierende Fläche der Solzustand der peptisierten Lösung aufgehoben und das koagulierte Gel schlägt sich samt dem Peptisator unlöslich nieder.

Bei der Behandlung einer Wunde mit einem Adstringens funktioniert die Wundfläche als hydrophiles Kolloid, an das das Gerbmittel oder die Metallsalzlösung adsorbiert wird. Der sichtbare Ausdruck dieser Adsorption ist ein dem Auge zum mindesten unter dem Mikroskope als feines Häutchen erscheinender Niederschlag an der Oberfläche aller betroffenen Wundzellen, bezw. beim Gerben der Bindegewebsfasern der in der Gerbbrühe liegenden Haut. Dementsprechend bilden alle Adstringentien auch mit gelösten Eiweißstoffen, sowie mit Lösungen von Hausenblase, Gelatine und Leim beim Überschichten im Reagenzglas ein solches sichtbares Häutchen.

Im Anfang ist dieser Prozeß reversibel, d. h. das Häutchen löst sich sowohl in Wasser als in einem Überschuß von Gelatine, Eiweiß, Wundsekret wieder auf.

Später, d. h. in der **zweiten Phase**, wird infolge der längeren Einwirkung aus der Adsorption, die nur die Oberfläche der Fasern betraf und die einen rein physikalisch-chemischen Vorgang vorstellte, eine durch

---

[1]) *J. Traube*, Zur Theorie der Färbung. Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft Bd. 48 Nr. 8, S. 938 (1915). Vgl. jedoch auch *Schulemann*, Biochem. Zeitschr. Bd. 80, S. 1 ([illegible]).

[2]) *W. Moeller*, Die Peptisationserscheinungen in Gerbstofflösungen. [illegible] S. 49 (1915); Kolloid-Zeitschr. Bd. 16, S. 69 (1915).

die ganze Masse der zu gerbenden Haut sich fortpflanzende chemische Verbindung, bei der das Kollagen denaturiert und der Fähigkeit, beim Kochen rasch in Leim überzugehen, verlustig geht. Der Prozeß ist jetzt nicht mehr reversibel; wir haben fertiges, fäulnisunfähiges Leder vor uns, in dem aber mikroskopisch durchaus die Faserstruktur der Haut erhalten ist.

Die Einwirkung der Gerbstoffe auf die in physiologischer Kochsalzlösung suspendierten roten Blutkörperchen ist nun ein der Einwirkung auf die Haut ganz analoger. Uns interessiert aber hier vornehmlich die erste Phase, die Adsorption an die Oberfläche der Körperchen, die natürlich unendlich viel schneller vor sich geht als bei der Haut, wo die Gerblösung erst mühsam zwischen alle Fasern eindringen muß. Die Oberfläche der Blutkörperchen liegt eben allseitig frei zutage und ist so groß, daß für die Adsorption die denkbar günstigsten Bedingungen vorliegen. In diesem Stadium bleibt das Hämoglobin noch völlig unbeeinflußt und behält seine schöne rote Farbe und sein Spektrum. In der zweiten Phase, zu der relativ große Gerbstoffmengen nötig sind, dringt das Gerbmittel ins Innere der Blutkörperchen ein und verbindet sich mit dem Hämoglobin, wobei meist die rote Farbe verloren geht und das Hämoglobin sich unter Zersetzung in eine ganz andere Substanz umwandelt, die je nach der Gruppe des Adstringens ganz verschieden zusammengesetzt ist.

Ich komme nochmals auf die erste Phase der Einwirkung der Adstringentien auf die Blutkörperchen zu sprechen. Gleichzeitig mit dem Deutlichwerden einer als Membran auffaßbaren Kontur wird das Volumen, das durch die Adsorption ja eigentlich größer werden sollte, eher kleiner. Diese „zusammenziehende“ Wirkung ist, wie wir besprachen, ja auf allen Wundflächen und auf allen Schleimhäuten, die man mit unseren Mitteln behandelt, merkbar, und diese hat ihnen ja den Namen Adstringentia, d. h. Zusammenziehende, verschafft. Diese Wirkung ist weiter auch an den dicht unter der Einwirkungsstelle liegenden kleinen Gefäßen und Kapillarschlingen mikroskopisch nachweisbar. Diese in allen pharmakologischen Büchern besonders hervorgehobene gefäßverengende Wirkung ist also nur ein spezieller Fall der zusammenziehenden Wirkung unserer Mittel auf fast alle protoplasmatischen Gebilde, an die sich unsere Mittel zu adsorbieren vermögen. Wo sie mit blutenden Stellen der Gefäße in Berührung kommen, wirken sie styptisch, da das fibrinhaltige Blut in Berührung mit ihnen sofort gerinnt und das Gefäßlumen verschließt. Liquor Ferri sesquichlorati bringt diese Wirkung ja noch bei tausendfacher Verdünnung hervor. Wenn man neutralisierte oder spurweis alkalisch gemachte Lösungen von gallapfelsaurem Natrium durch die Gefäße isolierter überlebender Organe fließen läßt, tritt, wie ich[1]) vor gerade 30 Jahren habe dartun lassen, nicht nur keine Verengerung, sondern eine Erweiterung der Gefäße ein. Die adstringierende Wirkung kommt eben in alka-

[1]) *Herm. Thomson,* Über die Beeinflussung der peripheren Gefäße durch pharmakologische Agentien. Dissertation. Dorpat 1886.

lischer Lösung überhaupt nicht zustande. Darum gelingt auch dem Gerber keine Gerbung, falls die Gerbbrühe auch nur ganz schwach alkalisch reagiert. Der physikalisch-chemische Vorgang der Adsorption verlangt eben neutrale oder schwach saure Reaktion.

2. Technik des Verfahrens.

Ich komme nun zu den Einzelheiten meines Bewertungsverfahrens, das bis jetzt von mir[1]) nur für einen beschränkten Kreis veröffentlicht worden ist.

Bei den meisten meiner Versuche handelte es sich um serumfreie rote Blutkörperchen von Wirbeltieren, und zwar für gewöhnlich um die des Hammels, die in derselben Weise vorbereitet werden wie für den *Wassermann*schen Versuch. Das Zentrifugieren und Waschen darf nicht übertrieben werden. Die Gerbmittel, welche zum Teil sich in destilliertem Wasser besser lösen als in physiologischer Kochsalzlösung, müssen dicht vor dem Versuch durch Eintragen der berechneten Menge Kochsalz isotonisch gemacht werden. Bei Silber- und Bleisalzen sowie bei kolloidalen Metalllösungen kann Kochsalz natürlich nicht verwendet werden; hier wurde sowohl für die Gerbstoffe als für die Blutkörperchen Traubenzucker in etwas hypertonischer, d. h. 4%iger Lösung, verwendet. Die genau isotonische (etwas geringere) Konzentration erwies sich merkwürdigerweise als weniger gut brauchbar. Rohrzucker anzuwenden ist unpraktisch, da die Lösung, um isotonisch zu sein, doppelt so konzentriert sein muß und deshalb schlecht filtriert. Die Gerbdrogen wurden 1:100—1:200 mit destilliertem Wasser ½ Stunde lang gekocht und das vor oder gleich nach dem Abkühlen hergestellte Filtrat, welches natürlich bei vielen dunkelbraun aussah, möglichst bald verwendet. Einzelne Dekokte ließen beim Stehen in der Kälte über Nacht einen Phlobaphenniederschlag ausfallen, der sich aber bei neuem Erhitzen meist wieder löste. Wie *W. Moeller*[2]) sich ausdrückt, wirkt hier die Gerbsäure als Peptisator auf das Phlobaphen und führt es in Pseudolösung über. Bei sehr schwer löslichen Stoffen, wie z. B. bei den reinen Gerbsäuren der Rinden, enthielten 200 *cm*³ des Dekoktes nur 0·1 *g* Substanz. Trotz dieser großen Verdünnung ließen sich doch recht brauchbare Versuche mit solchen Lösungen machen. Alle Versuche wurden in gleichkalibrigen Reagenzgläschen, von denen immer sieben zu einer Versuchsreihe gehörten, angestellt. Jedes Gläschen enthielt für gewöhnlich 5 *cm*³ Flüssigkeit. Diese bestand, abgesehen von dem noch zu besprechenden Zusatz von Blut bzw. Blutkörperchen, in Glas I immer nur aus physiologischer (0·9%iger) Kochsalzlösung bzw.

---

[1]) *R. Kobert*, Sitz.-Ber. u. Abh. der Naturforsch. Ges. zu Rostock, N. F. Bd. 6, S. 281 (1915); Collegium Nr. 539, 540, 545 (1915) u. Nr. 553, 554 (1916).

[2]) *W. Moeller*, Die pflanzlichen Gerbstoffkolloide; eine Theorie ihrer Zusammensetzung und Wirkung auf kolloidchemischer Grundlage. Collegium Nr. 548, S. 441 (1916).

bei Blei-, Silber- und kolloiden Metallen 4%iger Traubenzuckerlösung. Dieses Glas diente nämlich als Kontrolle für die Brauchbarkeit des Blutes bzw. der Blutkörperchen. Glas II enthielt bei Untersuchung noch unbekannter Drogen meist 5 cm^3 des im letzten Augenblick isotonisch gemachten Dekoktes. Glas III enthielt 4 cm^3 desselben Dekoktes, Glas IV 3 cm^3, Glas V 2 cm^3, Glas VI 1 cm^3 und Glas VII 0·5 cm^3 Dekokt. Dann wurden alle Gläschen bis auf 5 cm^3 mit derselben isotonischen Flüssigkeit, die in Glas I war, aufgefüllt und nun erst mit Blutkörperchen bzw. mit Blut versetzt. Die Frage, ob Gerbmittel empfindlicher mit Blut oder mit serumfreien Blutkörperchen reagieren, habe ich schon oben dahin beantwortet, daß das Serum wie alle Eiweißlösungen einen Teil der adstringierenden Substanz an sich reißen und dadurch die für uns hier wesentliche, auf Adsorption beruhende Niederschlagsbildung auf der Oberfläche der roten Blutkörperchen abschwächen muß. In der Tat ergab sich fast durchgängig, daß ganz serumfreie Blutkörperchen für den Nachweis ganz kleiner Mengen unserer Mittel viel geeigneter sind als im Serum suspendierte. Für den qualitativen Nachweis großer Mengen von Gerbstoff ist dagegen die Anwesenheit des Serums nicht nur ohne Schaden, sondern sie macht den ganzen Versuch dadurch anschaulicher, daß sie die Höhe des im Reagenzglase sich bildenden Niederschlages wesentlich vermehrt, denn er besteht ja hier nicht nur aus ausgeflockten oder agglutinierten Blutkörperchen, sondern auch noch aus ausgefällten gerbsauren Serumeiweißstoffen. Für qualitative Demonstrationsversuche ist daher das Serum im Blute zu belassen; für quantitative Versuche, d. h. für die Feststellung der größten noch gerade wirksamen Verdünnung eines Gerbmittels ist jede Spur von Serum hinderlich.

Ich habe nur zu meiner eigenen Orientierung bei allen untersuchten Adstringentien außer den stets benutzten Hammelblutkörperchen oft noch eine andere Blutkörperchenart und mindestens eine Blutart, letztere natürlich defibriniert, angewandt. Da die einzelnen Blut- und Blutkörperchenarten, wie ich bald fand, keineswegs alle gleichstark von einem und demselben Adstringens beeinflußt werden, mußte ich eine bestimmte Blutkörperchenart als ausschlaggebend für die vergleichenden Versuche auswählen. Ich habe, wie ich schon oben angab, dazu die Blutkörperchen des Hammelblutes gewählt, obwohl sie keineswegs von allen Blutkörperchenarten die empfindlichsten sind. Je empfindlicher eine Blutkörperchenart ist, desto größer ist der mögliche Fehler bei der Bestimmung der Wirksamkeitsgrenze; je unempfindlicher eine Blutkörperchenart ist, desto kleiner ist dieser Fehler. Alle Blut- und Blutkörperchenarten halten sich im Eisschrank mehrere Tage lang scheinbar unverändert. Bei nicht sehr stark wirkenden Adstringentien ist es in der Tat gleichgültig, ob die Blut- bzw. Blutkörperchenarten ganz frisch gewonnen sind oder ob sie einige Tage im Eisschrank aufbewahrt worden sind; bei der Bestimmung der äußersten Grenze der Wirksamkeit sehr stark wirkender Stoffe ist es aber

durchaus erforderlich, ganz frisch gewonnene Blutkörperchen des Hammels zu verwenden, da gerade diese frisch merklich empfindlicher sind als ältere. Ein äußerlicher Grund, der mich nebenbei mit veranlaßte, bei der zahlenmäßigen Feststellung der Wirkungsstärke die Körperchen des Hammelblutes selbst zu bevorzugen und diese allgemein zu empfehlen, ist der, daß in allen größeren Städten Deutschlands Hammelblutkörperchen alltäglich zu der *Wassermann*schen Reaktion auf Syphilis verwendet werden und daher bereits Handelsware geworden sind. Bei uns hier in Rostock werden seit Jahren die für mich nötigen Blutmengen neben den weit größeren für den Syphilisnachweis erforderlichen Mengen von zwei kräftigen Hammeln entnommen, die bis jetzt auch nicht das geringste Anzeichen von Blutarmut bieten. Es sind daher alle meine Versuche mit einem durchaus gleichmäßigen Materiale von Hammelblutkörperchen angestellt, wie Schlachthausblut es nimmermehr bieten könnte. Von Blutarten habe ich das in der Nachgeburt gesunder Kinder befindliche, sonst zwecklos weggeworfene Blut seit zwei Jahren verwendet. Es eignet sich für vergleichende Versuche ganz besonders gut, da es eine durchaus gleichmäßige normale Zusammensetzung hat. Im übrigen wurden gelegentlich Blutkörperchen oder Blut von Kaninchen, Meerschweinchen, Rindern, Schweinen, Katzen, Hunden, Tauben, Hühnern mitbenutzt. Das Heranziehen dieser Blutarten sollte nur den Beweis liefern, daß die Blutarten aller Wirbeltiere sich qualitativ gleichartig und nur quantitativ etwas verschieden verhalten. Ganz besonders empfindlich für Versuche mit Adstringentien sind Hühner- und Taubenblut sowie deren Blutkörperchen. Falls diese Tiere nach dem Kriege wieder billiger werden, gedenke ich mit ihnen besondere Versuchsreihen anzustellen. Jetzt konnte ich sie nur ganz vereinzelt zu Versuchen mit heranziehen. Bei den Blutkörperchen aller von mir herangezogenen Wirbeltiere rufen die Adstringentien der Apotheke und die Gerbmittel der Gerbtechnik mikroskopisch im ersten Stadium die schon oben besprochene Veränderung hervor, infolge dessen für das Auge des Unvoreingenommenen der Eindruck einer vorher nicht sichtbar gewesenen wohlcharakterisierten Membran hervorgerufen wird. Diese Membran hat im hohen Grade die Neigung, sich etwas zusammenzuziehen und mit den benachbarten Blutkörperchen zu verkleben. Dadurch entstehen Blutkörperchenaggregate, die wir mit unbewaffnetem Auge sehen können und die die Neigung haben, zu Boden zu fallen, da ihr spezifisches Gewicht durch Anlagerung des der Zwischenflüssigkeit entzogenen Gerbstoffes und gleichzeitiger Kontraktion sich erhöht hat. Dieses Stadium macht bei sehr kleinen Dosen des Adstringens den Eindruck einer lockeren Ballung und kann dann als Ausflockung angesprochen werden. Bei größeren Dosen macht es den Eindruck einer festen und massigen Verklebung sehr vieler Blutkörperchen zu siegellackartigen, am Boden festklebenden Klümpchen, und dies muß dann als Agglutination bezeichnet werden. Während die Agglutination durch Abrin, Rizin, Bohnenplasin, Robin etc. auch zustande kommt, falls man der

agglutinierenden Lösung soviel Natrium carbonicum zusetzt, daß Lackmuspapier eben gebläut wird, wirkt ein solcher Zusatz bei den pflanzlichen Gerbstoffen ganz auffallend hinderlich: der ganze Prozeß der Adsorption der Adstringentien geht eben nur in nicht alkalischer Lösung vor sich und unterscheidet sich dadurch von dem durch Rizin usw. prinzipiell. Zwischen Ausflockung und Agglutination gibt es sowohl bei Rizin, Abrin, Phasin als bei unseren Adstringentien allerlei Übergänge, die teils von der Dose, teils von der Zeitdauer der Einwirkung abhängen. Während bei großen Dosen schon in der ersten Minute das Maximum der Wirkung erreicht ist, dauert es bei den kleinsten, noch gerade völlige Ausflockung machenden Dosen oft 18—20 Stunden, ehe die Wirkung auf dem Höhepunkte angelangt ist. Ich habe daher solche Versuche immer erst nach 24 Stunden abgeschlossen. Es gibt allerdings einzelne Mittel, wie z. B. Kupfer-, Tonerde- und Eisensalze, welche ein so langes Warten mit dem Ablesen nicht gestatten, da sich bei ihnen häufig sekundäre Hämolyse einstellt.

Zum Zusetzen der durch dreimaliges Zentrifugieren vorbereiteten Blutkörperchen bzw. des nicht vom Serum befreiten Blutes zu den vorhin (S. 29—30) erwähnten, mit je 5 *cm*³ isotonischer Flüssigkeit gefüllten Reagenzgläschen benutzte ich Pipetten, die 1 *cm*³ fassen und beim langsamen Ausfließen darin enthaltenen Menschen- oder Hammelblutes gerade 20 Tropfen liefern. 2 Tropfen entsprechen dann 0·1 *cm*³ Blut. Die gewaschenen Hammelblutkörperchen verdünnt man mittelst physiologischer Kochsalzlösung so stark, daß die Konzentration der Blutkörperchen der des ursprünglichen Blutes wieder gleich ist. Dann entspricht 0·1 *cm*³ dieser Suspension, d. h. 2 Tropfen, gerade den Blutkörperchen aus 2 Tropfen Blut. Von diesen Suspensionen teils von reinen Blutkörperchen, teils von Blut wurden je 2 Tropfen zu jedem der 7 Reagenzgläser je einer Reihe gesetzt.

Bei Tieren, deren Blut dünnflüssiger als das des Menschen ist, wie dies z. B. bei Kaninchen manchmal der Fall ist, wurde die Intensität der Rotfärbung der Mischungen in den Gläsern mit Menschenblut als Maßstab genommen und aus einer Pipette mit weiterer Öffnung je 2 Tropfen von Blut zugefügt, um den gewöhnlichen Durchschnittsblutkörperchengehalt der Mischung herbeizuführen. Bei in dieser Weise gleichmäßig angestellten Versuchen waren nicht nur in allen Gläschen immer etwa gleich viel Blutkörperchen, sondern auch die für uns hier in Betracht kommende Oberfläche dieser bei Mensch und Hammel ziemlich gleich großen Blutkörperchen war meist ein und dieselbe, nämlich nach *K. Vierordt*[1]) 100 × 6·3207 *cm*², d. h. 632·07 *cm*², wofern 5 Millionen roter Blutkörperchen in 1 *cm*³ gerechnet werden. Für das Hammelblut ist diese Zahl wie für das gewöhnliche Menschenblut annähernd das Richtige.

[1]) *K. Vierordt*, Anatomische, physiologische und physikalische Daten und Tabellen. III. Aufl. (Jena 1906) S. 204.

Nachdem zu dem Inhalt der Gläschen I—VII je 2 Tropfen Hammelblutkörperchen oder Menschenblut zugesetzt war, wurde jedes Gläschen einmal sanft geschüttelt, um die Blutkörperchen ganz gleichmäßig in der 5 cm^3 Flüssigkeit zu verteilen und dann die Gläschen bei kühler Stubentemperatur unberührt stehen gelassen und nur von Zeit zu Zeit angesehen. Bei Gläschen II erfolgt in sehr vielen Fällen schon nach wenigen Sekunden bis Minuten eine Zusammenballung der Blutkörperchen, da das sich auf ihnen sofort reichlich niederschlagende Adstringens sie mindestens locker ausflockt oder sogar gleich zu festen, am Glase unten festklebenden roten siegellackähnlichen Massen agglutiniert. In beiden Fällen wird die Flüssigkeit oben rasch klar und unten bildet sich ein roter Bodensatz, während im Kontrollglas I noch keine Spur von Veränderung zu merken, ist sondern alle Blutkörperchen noch gleichmäßig in der ganzen Flüssigkeit suspendiert sind. In Gläschen III erfolgte der kleineren Dose wegen die Zusammenballung der Körperchen meist später als in Nr. II, etwa nach 1/2—1 Stunde und in Nr. VI erst bis zum anderen Tage vollständig, während Nr. VII auch dann keine oder nur ganz geringe Veränderungen zeigte. In solchen Fällen müßte also etwa bei VI die unterste Grenze der Wirksamkeit des betreffenden Gerbmittels liegen. Genauere Untersuchungen von Hunderten solcher Reihen ergab nun, daß diese unterste Grenze der Wirksamkeit prinzipiell auf dreierlei Weise gesucht werden kann, und daß die nach diesen drei Methoden gesuchten untersten Grenzen meist nicht identisch sind. Ich muß sie hier natürlich alle drei besprechen.

Anfänglich begnügte ich mich, lediglich mit dem Auge festzustellen bis zu welchem Gläschen die völlige Zusammenballung der Blutkörperchen bzw. des Blutes deutlich wahrnehmbar ist. Dies ist meist ganz sicher erkennbar. Bleiben wir bei obigem Beispiel, so ist dies also Glas VI. Diese Grenze wurde von mir als die Augengrenze bezeichnet. War in den Gläschen II—VII das Dekokt aus 50, 40, 30, 20 und 10 *mg* einer Gerbrinde enthalten mit 10% Gerbstoff, so entsprach diese Augengrenze also einer Konzentration von 20 *mg* Rinde : 5 cm^3, d. h. von 20 : 5000 = 1 : 250 berechnet auf Rinde, oder 1 : 2500, berechnet auf Gerbstoff.

Ich habe mich nun weiter bemüht, auch für chemische Anforderungen die Grenze der völligen Ausfällung der Blutkörperchen deutlich kenntlich zu machen. Ich habe dazu zunächst die Filtration, und zwar durch ein sich bei allen Versuchen in bezug auf Größe, Konsistenz und Dicke gleichbleibendes Filter gewählt. Als solches fand ich für Proben von je 5 cm^3 Volumen das nicht angefeuchtet zu benutzende Filter 598 der Firma Schleicher & Schüll, welches einen Durchmesser von 7 *cm* hat, am passendsten. Alle Kontrollproben gehen durch dieses, wie durch jedes gewöhnliche Filter unverändert durch, d. h. die roten Blutkörperchen werden ihrer außerordentlich geringen Dimensionen wegen davon nicht zurückgehalten. Die Aggregate der durch Gerbstoff veränderten und dabei klebrig gewordenen Blutkörperchen bilden dagegen mit bloßem Auge sichtbare Klumpen

von viel größerem Volumen und gehen daher weder durch ein gewöhnliches, noch durch das von mir gewählte Normalfilter, falls beide unangefeuchtet benutzt werden. Gehen einige wenige durch, so gießt man nach dem Leerwerden des Filters das ganze Filtrat nochmals auf; meist erfolgt dann völlig klares Filtrieren. Bleiben wir bei obigem Beispiel, so ging der Inhalt von Gläschen I völlig unverändert und der von Gläschen VII fast vollständig ins Filtrat über. Bei Gläschen II—V enthielt das Filtrat schon beim ersten Filtrieren weder für das Auge noch für das Spektroskop Blutkörperchen oder Hämoglobin, und zwar selbst dann nicht, wenn die Gläschen vor dem Aufgießen einmal umgekehrt und dadurch der Inhalt durcheinandergeschüttelt und der Bodensatz zum Verschwinden gebracht worden war. Das Filtrat war bei allen vier Gläschen durchsichtig und hellbraun oder fast farblos, während die vier Filter die Gesamtmenge der verklebten Blutkörperchen als rote oder braunrote siegellackartige Masse enthielten. Bei Gläschen VI dagegen war das Filtrat, auch wenn zweimal durch dasselbe Filter filtriert wurde, trübe infolge Gehaltes an Blutkörperchen, und auf dem Filter war nur ein Teil der Blutkörperchen in verklebtem Zustande. Die Filtergrenze fällt also hier — wie meist — nicht mit der Augengrenze zusammen, sondern liegt höher, nämlich bei 30 : 5000 = 1 : 166·7, berechnet auf Rinde, und bei 1 : 1667, berechnet auf Gerbstoff. Diese Filtergrenze zu erkennen, ist meist leicht.

Ich habe aber noch eine dritte Grenze, nämlich die Reaktionsgrenze, festgestellt. Als solche sehe ich das erste Gläschen an, dessen Filtrat nicht mehr auf Gerbstoff mit empfindlichen Reagentien reagiert. Diese Reaktionsgrenze liegt nicht selten etwas höher als die Filtergrenze, also im angezogenen Beispiel bei Glas III, d. h. bei 40 : 5000 = 1 : 125, berechnet auf Rinde und bei 1 : 1250, berechnet auf Gerbstoff.

Von den drei Proben, die durch die Augengrenze, die Filtergrenze und die Reaktionsgrenze charakterisiert sind, sehe ich die mittlere, also die Filtergrenze, als die ausschlaggebende an und habe sie für alle mir zugängigen pflanzlichen, mineralischen und künstlichen Gerbstoffe bei 5 cm^3 Volumen und Anwesenheit der gewaschenen roten Blutkörperchen aus 0·1 cm^3 Hammelblut festgestellt. Da diese Blutkörperchen 632·07 cm^2 Fläche vorstellen, so läßt sich durch Division mit dieser Zahl in die benutzte Menge von Gerbstoff berechnen, wieviel Gerbstoff notwendig ist, um eine Oberfläche von einem Quadratzentimeter abzusättigen. In dem gewählten Beispiele würde dies auf Rinde berechnet $\frac{30}{632}$ *mg* und auch auf Gerbstoff berechnet $\frac{3}{632}$ *mg* ausmachen. Natürlich kann man umgekehrt auch ausrechnen, wie groß die Fläche ist, welche ein Milligramm Gerbstoff zu überziehen und zu gerben vermag. In unserem Falle ergibt sich $\frac{632}{3} = 210·7\ cm^2$.

Wir werden sehen, daß es Adstringentien gibt, die noch weit stärker wirken. Gerade diese Berechnung auf die Fläche ist für die Be-

nutzung meiner Methode in der Gerbtechnik von Bedeutung, sie ist aber auch für die wissenschaftliche Pharmakologie und für deren Verwendung am Krankenbett wertvoll. Ich habe daher unten für sämtliche Adstringentien diese Berechnungen angeführt, und zwar wie oben für je 1 Milligramm Adstringens in Quadratzentimetern.

Bei Gerbdrogen, deren wirksames Prinzip ein einheitliches, in reiner Form leicht darstellbares, im Handel käufliches ist, kann man durch vergleichende Versuche zwischen dem reinen Gerbstoff und dem Drogendekokt natürlich direkt den Prozentgehalt der Droge an Gerbstoff, also z. B. der Galläpfel an Tannin berechnen. Bei denjenigen Drogen, deren wirksames Prinzip ein Gemisch von Gerbstoffen ist, kann man versuchen, dieses Gemisch z. B. durch Auskochen der Droge mit gleichen Teilen Azeton und Alkohol oder sonstigen Lösungsmitteln quantitativ zu gewinnen, nachdem vorher Fette, ätherische Öle und Alkaloide durch ein Gemisch von Äther und Chloroform beseitigt worden sind. Nun stellt man für das Gerbstoffgemisch den Wirkungswert fest und vergleicht damit den beliebig vieler Muster der Droge; aus den gefundenen Werten läßt sich der Prozentgehalt jedes einzelnen Musters der Droge manchmal ziemlich genau berechnen.

So einfach dies klingt, so stimmt es in praxi doch nicht immer, da sowohl die quantitative Erschöpfung der Drogen als die Reindarstellung des gerbenden Komplexes oft überaus schwierig ist.

Die Drogen habe ich zum Versuch ursprünglich immer alle mindestens 30 Minuten lang mit destilliertem Wasser ausgekocht. Nun hat kürzlich *Lauffmann*[1]) nachgewiesen, daß Kochhitze manche Gerbstoffe schon nach kurzer Zeit merkbar schädigt. Andrerseits läßt sich leicht zeigen, daß selbst aus gut zerkleinerten Rinden, Früchten, Hölzern und bei Anwendung von viel Wasser der Gerbstoff nur durch wiederholtes längeres Auskochen einigermaßen vollständig ausziehbar ist. Man kann also eigentlich nur durch längeres Probieren für jede einzelne Droge den für sie besten Weg der Erschöpfung ergründen. Nach dem Gesagten kann es nicht auffallen, daß bei manchen Drogen die Wirkung der Extrakte, wie der Handel sie bietet, keineswegs der Wirkung der Drogenmenge, aus der sie gewonnen wurden, entspricht. Ja, nach meiner Methode geprüft, entspricht bei manchen Extrakten die Stärke der Wirkung auch keineswegs dem Prozentgehalt an Gerbstoff, den die gewöhnliche Methode mittelst Hautpulver ergibt. Wiederholt konnte ich feststellen, daß die Stärke der Wirkung einer Mutterdroge mit 10% Gerbstoff und die eines Handelsextraktes daraus, von dem die Schüttel- und Filtermethode im Durchschnitt 30% Gerbstoff ergaben, auf Blutkörperchen sich nicht wie 1:3 verhielt, sondern nur wie 1:2, daß mithin die Stärke der Wirkung des Gerbstoffes auf Blutkörperchen bei der Extraktherstellung verringert worden war. Man darf daraus aber nicht die

[1]) *F. Lauffmann*, Die gerberisch wichtigen Eigenschaften der pflanzlichen Gerbstoffe. Ledertechnische Rundschau Jahrgang 1916, Nr. 4 (1916).

Wertlosigkeit meiner Methode folgern. Ich schließe umgekehrt daraus, daß auch die sorgfältigste Gerbstoffbestimmung mittelst des üblichen Hautpulvers nur die Menge des Gerbsubstanzengemisches einer Droge bzw. eines Extraktes nachzuweisen vermag, aber nicht imstande ist, feine Veränderungen der Intensität der Gerbkraft, beruhend auf Übergang labiler, aber stark wirkender Gerbstoffe in stabilere, aber weniger wirksame, herauszufinden, während meine Methode dies vermag.

Besonders das tagelange Auskochen von Drogen und das Einkochen dieser wässerigen Auszüge bis zur Trockne, wie dies früher allgemein üblich war, wirkt nach meinen Versuchen auf die Wirkungsstärke der darin enthaltenen Gerbstoffe abschwächend ein. Benutzung des Vacuums ist schon besser, beseitigt die Wirkungsabnahme aber nicht ganz. Weitaus am besten geeignet zum raschen Trockenmachen der Auszüge ist das zurzeit vom Kriegsministerium beschlagnahmte Verfahren von Krause & Comp. in München, dessen Einzelheiten jetzt leider nicht besprochen werden dürfen. Ich muß mich damit begnügen, zu sagen, daß es die wässerigen Lösungen der Gerbstoffe binnen wenigen Minuten in trockene Pulver umwandelt, ohne daß dabei Erhitzung oder eine wahrnehmbare Abnahme der Löslichkeit oder der Wirkungsintensität einträte.

Selbstverständlich liegt mir nichts ferner, als das Verdienst der Männer, die die internationalen Gerbstoffbestimmungsmethoden ausgearbeitet haben, zu schmälern. Ich will und muß nur betonen, daß für medizinische Zwecke die Bestimmung der Intensität der Wirkung einer Droge als Adstringens wichtiger ist als die Feststellung des Prozentgehaltes an Gerbsubstanzen. In sehr vielen Fällen ist nämlich dieses Gemisch von Gerbsubstanzen derartig, daß eine dieser Substanzen medizinisch besonders wertvoll ist, während die übliche Methode sie einfach alle addiert. Die vorliegende Methode hat natürlich nur dann Anspruch auf allgemeine Beachtung, wenn sie vorher durch ausgedehnte Versuchsreihen an möglichst vielen Adstringentien und Gerbmitteln ausprobiert ist. Dies ist aber der Fall. Es ist mir in der Tat kein einziges lösliches Adstringens aufgestoßen, bei dem sich nach dieser Methode die Filtergrenze nicht hätte bestimmen lassen.

Da Blut und gar Blutkörperchen Substanzen sind, die nicht ohne weiteres jedermann zugängig sind, könnte man auf den Gedanken kommen, die Blutkörperchen durch Hefezellen der überall käuflichen Preßhefe zu ersetzen. In der Tat besitzen diese Zellen ebenfalls eine große Oberfläche und nach *Paul Rohland* und *Franz Heyder*[1]) beträchtliche Adsorptionskraft. Ich habe daher mit gewaschenen Hefezellen an Adstringentien

[1]) *Paul Rohland* und *Franz Heyder*, Kolloid-Zeitschr. 17. S. 139 (1915).

einige Versuche gemacht, fand diese Gebilde aber für unsere Zwecke hier gänzlich unbrauchbar.

Es gibt aber noch eine dritte Methode der Untersuchung, die für die biologische Bewertung der Gerbstoffe in Betracht kommen könnte. *Kunz-Krause* hat sie durch *Anger*[1] prüfen lassen. Da die Saponine noch bei 100.000—300.000facher Verdünnung die Fischkiemen und die Fischhaut angreifen und die Tiere dadurch töten, da ferner dem Tod ein Stadium scheinbarer Narkose vorhergeht, hat man seit der Urzeit Saponinpflanzen als Fischfangmittel benutzt und kann auf die Stärke der Wirkung eines reinen Saponins einen Schluß ziehen aus der Verdünnung, bei der es noch hineingesetzte Fische lähmt. Es liegt nahe, die Gerbstoffe in gleicher Weise zu prüfen, da diese Mittel ja auf alle Schleimhäute und also auch auf die der Kiemen der Fische adstringierend wirken und deren Funktion daher erheblich stören. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die Versuche von *Anger* eine willkommene Bereicherung unseres Wissens. Diese Wirkung tritt aber sehr langsam ein und erfolgt nur bei Dosen, welche weit größer sind als die für die Blutkörperchenmethode erforderlichen. Ich habe mich daher damit begnügt, einige orientierende Versuche an Aalen zu machen. Diese bestätigten die von *Anger* für andere Fische gefundene sehr langsame und schwache Wirkung. Ich habe dann noch eine vierte Versuchsmethode, und zwar an Kaulquappen ausprobiert, da diese Tiere gegen Saponine mindestens ebenso empfindlich sind wie Fische. Aber auch die Kaulquappen des Frosches und der Kröte wurden nur sehr langsam und durch relativ hohe Dosen meiner Gerbstoffe abgetötet. Die Methode der Bewertung von Adstringentien an Fischen und Kaulquappen hat daher, wie dies *Anger* wohl auch nur meint, lediglich eine qualitative Bedeutung; sie läßt sich aber zu quantitativen Bestimmungen der Menge oder der Intensität der Wirkung eines Adstringens viel weniger gut oder gar nicht verwenden und ist viel inhumaner als die Blutkörperchenmethode.

Ich lasse nun einige Beispiele mit allen Einzelheiten folgen, ehe ich die Ergebnisse in Tabellenform vorführe.

Beispiel I. Reinstes, ganz helles Tannin der Firma *Merck* Darmstadt frisch gelöst in Aqua destillata und erst dicht vor dem Versuch durch Chlornatriumzusatz isotonisch gemacht. Es werden 7 Gläschen (enge Reagenzgläser) [illegible] zu je 5 cm^3 Flüssigkeit aufgestellt und jedes mit den frischen Blutkörperchen aus 0·1 cm^3 Hammelblut versetzt. Nr. I dient als Kontrolle und enthält statt Tanninkochsalzlösung nur 0·9%ige Kochsalzlösung.

Nr. I 5 cm^3 ohne Tannin
" II 5 cm^3 enthaltend 1 *mg* Tannin
" III 5 cm^3 " 0·8 *mg* "
" IV 5 cm^3 " 0·6 *mg* "

(Nr. II–IV:) nach ganz kurzer Zeit völlige Ausflockung; Filtrat farblos, gerbsäurehaltig.

[1] *Paul Anger*, Beitrag zur Geschichte, Chemie und Toxikologie der Tannoide sowie ihrer Bedeutung als Fischgifte. Diss. der Tierärztl. Hochschule zu Dresden. S. 14 (1914).

Nr. V 5 *cm*³ enthaltend 0·4 *mg* Tannin	früh völlig agglutiniert: Filtrat farblos, tanninfrei.
„ VI 5 *cm*³ „ 0·2 *mg* „	Agglutination früh völlig: Filtrat aber etwas blutkörperchenhaltig.
„ VII 5 *cm*³ „ 0·1 *mg* „	keine völlige Agglutination, auch nicht nach 24 Stunden.

Ergebnis: Reaktionsgrenze in Glas V bei 0·4 *mg*:5 *cm*³, d. h. bei 1:12.500. Die Filtergrenze liegt meist tiefer; da aber Glas VI keine klare Filtration mehr verstattet, liegt sie höher, während 0·2 *mg*:5 *cm*³, d. h. 1:25.000 die Augengrenze bildet. Daher wird der Versuch fortgesetzt.

Es wurden daher neue Gläschen mit folgenden Dosen aufgestellt:

Nr. I 5 *cm*³ ohne Tannin
„ II 5 *cm*³ enthaltend 0·4 *mg* Tannin
„ III 5 *cm*³ „ 0·3 *mg* „
„ IV 5 *cm*³ „ 0·25 *mg* „
„ V 5 *cm*³ „ 0·20 *mg* „

Bei Glas II und V war das Ergebnis entsprechend dem der Gläschen V und VI der obigen Reihe. Bei Glas III und IV ließ sich nach 24 Stunden ein farbloses Filtrat durch das S. 33 genannte Normalfilter erzielen, bei Glas V aber eben nicht. Folglich liegt die Filtergrenze für *Merck*sches bestes Tannin bei Anwendung frischer Hammelblutkörperchen bei 0·25 *mg* : 5 *cm*³, d. h. bei **1 : 20.000**. Ich habe früher 1 : 25.000 als Filtergrenze angegeben, habe mich aber bei vielfacher Wiederholung überzeugt, daß dies nur die Augengrenze ist.

Das beste Tannin von *Schering*-Berlin wirkte ebenso stark als das *Merck*sche; andere Handelstannine wirkten etwas schwächer.

Beispiel II. Eichenrindengerbsäure, von *E. Merck* dargestellt. Frisch gewonnene Hammelblutkörperchen. Anordnung des Versuches wie bei Beispiel I. Die durch Kochen hergestellte Lösung der Gerbsäure enthält 1 *mg* im Kubikzentimeter.

Ergebnis: Auch hier findet sich die Filtergrenze bei 0·25 *mg* : 5 *cm*³, d. h. bei **1 : 20.000**; die Augengrenze liegt etwas tiefer, die Reaktionsgrenze etwas höher.

Beispiel III. Kastanientrockenextrakt (aus dem Holz der Eßkastanie) von *Krause & Comp.* in München, in Wasser klar löslich. Hammelblutkörperchen.

Nr. I 5 *cm*³ ohne Extrakt, 11 Uhr 40 Min. früh aufgestellt.

„ II 5 *cm*³ enthaltend 3 *mg* Extrakt „ III 5 *cm*³ „ 2 *mg* „ „ IV 5 *cm*³ „ 1 *mg* „	alle 3 Gläschen zeigen schon nach 2 Minuten deutliche Agglutination. II und III filtrieren nach 1 Stunde farblos, IV am anderen Morgen.
„ V 5 *cm*³ „ 0·5 *mg* „ „ VI 5 *cm*³ „ 0·25 *mg* „	sehen früh völlig agglutiniert aus, filtrieren aber beide trübe.

Der Versuch wird jetzt mit Dosen von 1·5 *mg*, 1 *mg*, 0·75 *mg* und 0·2 *mg* wiederholt. Das Filtrat von 1·5 *mg* reagiert noch auf Ferriionen, das von 1·0 *mg* aber nicht mehr; beide filtrieren aber, wie das von 1 *mg* es schon vorher getan hatte, klar. Das Glas mit 2 *mg* sieht früh nicht völlig agglutiniert aus.

Ergebnis: Die Reaktionsgrenze liegt bei 1 *mg* : 5 *cm*³, d. h. bei 1 : 5000, und die Filtergrenze ebenfalls bei **1 : 5000**. Da bei 0·2 *mg* : 5 *cm*³ keine völlige Agglutination für das Auge mehr eintritt, liegt die Augengrenze bei 0·25 *mg* : 5 *cm*³, d. h. bei 1 : 20.000.

Beispiel IV. Dasselbe Kastanienholzextrakt. Menschenblut der Plazenta.

Nr.				
Nr. I	$5 cm^3$	ohne Extrakt. 11 Uhr 45 Min. aufgestellt		
„ II	$5 cm^3$	enthaltend	3 *mg*	Extrakt
„ III	$5 cm^3$	„	2 *mg*	„
„ IV	$5 cm^3$	„	1 *mg*	„
„ V	$5 cm^3$	„	0·8 *mg*	„
„ VI	$5 cm^3$	„	0·6 *mg*	„

Bei Nr. II erfolgt rasch völlige Agglutination; das klare Filtrat gibt noch Blaufärbung mit Ferriionen. Bei Nr. III nach 3 Stunden wasserklares Filtrat, das mit Eisenchlorid nicht mehr reagiert. Das Filtrat einer mit 2·3 *mg* aufgestellten späteren Probe wird dagegen durch Eisenchlorid gebläut; folglich liegt bei 2 *mg* : $5 cm^3$, d. h. bei 1 : 2500 sowohl die Reaktionsgrenze als die Filtergrenze für Plazentarblut. Bei Nr. IV ist früh scheinbar völlige Agglutination erfolgt, aber das Filtrat ist trübe, blutkörperchenhaltig. Bei Nr. V und VI ist nach 24 Stunden keine völlige Agglutination zu sehen, also liegt die Augengrenze bei 1 : 5000 für Plazentarblut.

Beispiel V. Extractum Quebracho siccum von *Krause & Comp.* in München, Fabrikmarke Nr. 238. Es ist in Wasser beim Erhitzen 1 : 200 klar löslich und bleibt auch beim Abkühlen gelöst. Hammelblutkörperchen.

Nr.				
Nr. I	$5 cm^3$	ohne Extrakt. 10 Uhr 30 Min. aufgestellt		
„ II	$5 cm^3$	enthaltend	3 *mg*	Extrakt
„ III	$5 cm^3$	„	2 *mg*	„
„ IV	$5 cm^3$	„	1 *mg*	„
„ V	$5 cm^3$	„	0·5 *mg*	„
„ VI	$5 cm^3$	„	0·25 *mg*	„

Bei Nr. II und III ist die Agglutination sofort sichtbar. Bei IV ist sie nach 2 Stunden sichtbar; nach 6 Stunden klares Filtrat, mit Eisenchlorid sich nicht färbend, während bei III noch geringe Färbung eintritt. Bei nachträglichen Versuchen mit dazwischen liegenden Dosen ergibt sich bei 1·75 *mg* : $5 cm^3$, d. h. bei 1 : 2855 die Reaktionsgrenze, während die Filtergrenze bei 1 : 5000 liegt. Nr. V und VI sehen früh völlig agglutiniert aus, gehen aber trübe durchs Filter. Folglich ist 0·25 *mg* : $5 cm^3$, d. h. 1 : 20.000 die Augengrenze.

Beispiel VI. Dasselbe Extrakt. Plazentarblut.

Nr.				
Nr. I	$5 cm^3$	ohne Extrakt. 11 Uhr aufgestellt		
„ II	$5 cm^3$	enthaltend	3 *mg*	Extrakt
„ III	$5 cm^3$	„	2 *mg*	„
„ IV	$5 cm^3$	„	1 *mg*	„
„ V	$5 cm^3$	„	0·5 *mg*	„
„ VI	$5 cm^3$	„	0·25 *mg*	„

Bei Nr. II und III beginnt die Agglutination sofort; nach 5 Stunden wasserklares Filtrat, das bei III nur noch spurweise auf Eisenchlorid reagiert. Ein später angesetzter Versuch mit 1·5 *mg* ergibt, daß dies die Reaktionsgrenze ist, also bei 1 : 3333. Nr. IV gibt am andern Morgen klares Filtrat; hier ist die Filtergrenze, also bei 1 : 5000. Nr. V sieht früh völlig agglutiniert aus, filtriert aber trübe; hier liegt die Augengrenze, also bei 1 : 10.000. Nr. VI zeigt keine Agglutination.

Beispiel VII. Gereinigter Gerbstoff aus Cortex Syzygii Jambolani. Pferdeblut.

Nr. I 5 cm^3 ohne Gerbstoff. 3 Uhr aufgestellt.

Nr.			Befund
„ II	5 cm^3	enthaltend 2 *mg* Gerbstoff	früh klares Filtrat, bei II noch spurweise auf Eisenchlorid reagierend, bei III und IV nicht.
„ III	5 cm^3	„ 1 *mg* „	
„ IV	5 cm^3	„ 0·5 *mg* „	
„ V	5 cm^3	„ 0·3 *mg* „	beide sehen früh agglutiniert aus, filtrieren aber trübe.
„ VI	5 cm^3	„ 0·2 *mg* „	
„ VII	5 cm^3	„ 0·1 *mg* „	keine Veränderung früh.

Ergebnis: Reaktionsgrenze bei 1 : 5000. Filtergrenze bei **1 : 10.000.** Augengrenze bei 1 : 25.000.

Beispiel VIII. Myrtenblätter, frisch verwendet als Dekokt 1 : 100; Hammelblutkörperchen.

Nr. I 5 cm^3 ohne Blätterdekokt. 5 Uhr nachm.

Nr.			Befund
„ II	5 cm^3	enthaltend 2 *mg* Blätter	früh wasserklares Filtrat, auf Eisenchlorid nicht reagierend.
„ III	5 cm^3	„ 1 *mg* „	
„ IV	5 cm^3	„ 0·8 *mg* „	sehen früh agglutiniert aus, filtrieren aber trübe.
„ V	5 cm^3	„ 0·6 *mg* „	
„ VI	5 cm^3	„ 0·4 *mg* „	früh unverändert.

Nachträgliche Proben mit 3 *mg* und 4 *mg* ergaben als Reaktionsgrenze 4 *mg*.

Ergebnis: Reaktionsgrenze bei 1 : 1250, Filtergrenze bei **1 : 5000.** Augengrenze bei 1 : 8333. Die Blätter waren nicht getrocknet; auf wasserfreie Blättersubstanz berechnet ergeben sich natürlich noch wesentlich größere Zahlen.

Beispiel IX. Alaun. Die Lösung ist mit Hilfe von physiologischer Kochsalzlösung hergestellt und so eingestellt, daß 1 cm^3 = 0·1 *mg* Al_2O_3 ist. Es werden 7 Gläschen um 12 Uhr mittags aufgestellt:

Nr. I 5 cm^3 physiol. ClNa-Lösung als Kontrolle.
„ II 5 cm^3 Alaunlösung, entspr. 0·5 *mg* Al_2O_3.
„ III 4 cm^3 „ „ 0·4 *mg* Al_2O_3 + 1 cm^3 ClNa-Lösung.
„ IV 3 cm^3 „ „ 0·3 *mg* Al_2O_3 + 2 cm^3 „
„ V 2 cm^3 „ „ 0·2 *mg* Al_2O_3 + 3 cm^3 „
„ VI 1 cm^3 „ „ 0·1 *mg* Al_2O_3 + 4 cm^3 „

Nun werden jedem Glas Hammelblutkörperchen, entsprechend 0·1 cm^3 Blut, zugesetzt und einmal umgeschüttelt.

In Nr. II und III ist schon um 3 Uhr völlige Ausflockung eingetreten; die Filtration ergibt eine wasserklare Flüssigkeit, in der sich Spuren von Alaun nachweisen lassen.

Am andern Morgen 10 Uhr sehen Nr. IV, V und VI agglutiniert aus, während Nr. I nichts derartiges zeigt. Nach einmaligem Umkehren werden alle auf trockene Filter gegossen. Bei Nr. I gehen alle Blutkörperchen unverändert ins Filtrat über; bei Nr. VI geht ein Teil ins Filtrat, ein anderer bleibt in Gestalt kleiner roter Flöckchen auf dem Filter liegen. Bei Nr. V und IV ergibt sich wasserklares Filtrat, in dem keine Tonerde nachweisbar ist.

Ergebnis: Die Reaktionsgrenze liegt bei Nr. IV, also bei 1 : 16.666, die Augengrenze bei Nr. VI, also bei 1 : 50.000. Für Nr. V berechnet sich die Konzentration zu 0·2 *mg* : 5 cm^3, d. h. **1 : 25.000.** Dies ist die Filtergrenze.

Beispiel X. Aluminium sulfuricum; Hammelblutkörperchen. 10 *mg* dieses Salzes enthalten 1·5 *mg* Al_2O_3.

Nr. I 5 cm^3 physiol. ClNa-Lösung als erste Kontrolle.
„ II 5 cm^3 „ „ enth. 0·3 *mg* Al_2O_3 als Sulfat.
„ III 5 cm^3 „ „ „ 0·15 *mg* Al_2O_3 „ „
„ IV 5 cm^3 „ „ „ 0·10 *mg* Al_2O_3 „ „

Nr. V $5\,cm^3$ physiol. ClNa-Lösung enth. 0·075 *mg* Al_2O_3 als Sulfat
„ VI $5\,cm^3$ „ „ „ 0·05 *mg* Al_2O_3 „ „
„ VII $5\,cm^3$ „ „ als zweite Kontrolle.

Nr. II ergibt nach 2 Minuten klares wasserhelles Filtrat, Nr. III nach 5 Minuten, Nr. IV nach 10 Minuten, Nr. V nach 3 Stunden, Nr. VI nach 18 Stunden ebenfalls wasserklares Filtrat.

Ergebnis: Die Reaktionsgrenze war nicht zu bestimmen, da die Reaktionen zu unempfindlich sind. Als Filtrationsgrenze ergibt sich für Nr. VI 0·05 *mg*: 5 cm^3 = 0·05 : 5000 = **1 : 100.000**. Die Augengrenze lag, wie weitere Versuche zeigten, bei 1 : 333.333. Hatten die Blutkörperchen mehrere Tage gestanden, so war ihre Empfindlichkeit etwas geringer. Für Menschenblut ergab sich 1 : 40.000.

Beispiel XI. Liquor Aluminii acetici der Ratsapotheke in Rostock. Er enthält in 100 Teilen 7·3 bis 8·3 Teile basisches Azetat, entsprechend 2·5 Teile Al_2O_3. Er mußte zu den Versuchen 100—1000fach verdünnt werden. Von der hundertfachen Verdünnung mit physiologischer Kochsalzlösung wurde ausgegangen, diese enthielt in jedem Kubikzentimeter 0·25 *mg* Al_2O_3. Hammelblutkörperchen.

Nr. I $5\,cm^3$ physiol. ClNa-Lösung als erste Kontrolle
„ II $5\,cm^3$ „ „ enth. 0·5 *mg* Al_2O_3 als Azetat
„ III $5\,cm^3$ „ „ „ 0·25 *mg* Al_2O_3 „ „
„ IV $5\,cm^3$ „ „ „ 0·1 *mg* Al_2O_3 „ „
„ V $5\,cm^3$ „ „ „ 0·05 *mg* Al_2O_3 „ „
„ VI $5\,cm^3$ „ „ „ 0·025 *mg* Al_2O_3 „ „
„ VII $5\,cm^3$ „ „ als zweite Kontrolle.

In Nr. II—IV erfolgte schon in der ersten Minute völlige Zusammenballung der Hammelblutkörperchen, in Nr. V nach wenigen Minuten und in Nr. VI über Nacht.

Ergebnis: Die Reaktionsgrenze war auch hier nicht zu bestimmen, da die Dosen dafür viel zu klein waren. Die Filtrationsgrenze liegt also bei 0·025 *mg*: 5 cm^3 = 0·1 : 20.000 : 1 = **200.000**. Bei Wiederholung ergab sich mit frischen Körperchen des Hammelblutes dasselbe, aber auch mit alten 1 : 100.000. Die Augengrenze wurde bei weiteren Versuchen als bei 1 : 300.000 liegend festgestellt.

Die vorstehenden Beispiele dürften genügen, um einen Einblick in die Einzelheiten der Versuche zu gewähren.

Ehe ich die Tabellen folgen lasse, möchte ich anführen, daß ich zur Einteilung unserer Mittel nach der Wirkungsstärke acht Klassen gebildet habe auf folgender Grundlage:

Klasse	I.	Wirkungsstärke reicht bis	1 : 100 einschließlich
„	II.	„ „ „	1 : 500
„	III.	„ „ „	1 : 1000
„	IV.	„ „ „	1 : 5000
„	V.	„ „ „	1 : 10.000
„	VI.	„ „ „	1 : 25.000
„	VII.	„ „ „	1 : 100.000
„	VIII.	„ geht über	1 : 100.000 hinaus

Für die Tabellen selbst habe ich die Drogen nach pharmakognostischen Gesichtspunkten eingeteilt, d. h. in eine Tabelle alle Blätter, in eine andere alle Rinden, in eine andere alle Früchte usw.

TABELLE I.

Blätter, Blüten, Kräuter.

Klasse	Nr.	Name der Droge	Woher?	Wirkungsstärke der Droge auf Hammelkpchn.	Wirkungsstärke der Droge auf andere Blut- bzw. Blutkörperchenarten	1 *mg* Droge aggl. Oberfl.	Gerbstoffgehalt
1	2	3	4	5	6	7	8
I	1	Cocablätter	Gehe & Comp.	unter **1:50**	Menschenblut unter 1:50	—	—
	2	Bl. von Sambucus nigra	„	„ **1:50**	„ „ 1:50	—	—
	3	Tabakblätter	„	„ **1:50**	„ „ 1:50	—	
	4	Eibennadeln	eigener Garten	**1:83**	„ „ 1:50	**10·4925** *cm*²	
	5	Fol. Salviae	Caesar & Loretz	„ **1:100**	„ „ 1:100		—
	6	Buchsbaumblätter	„	„ **1:100**	„ „ 1:100	—	
	7	Herba Gaultheriae	„	„ **1:100**	„ „ 1:100	—	—
	8	Flor. Koso	„	„ **1:100**	„ „ 1:100		—
II	9	Folia Juglandis	Caesar & Loretz	**1:200**	Menschenblut 1:200	**25·2828** *cm*²	—
	10	Bl. von Rhus aromatica	Gehe & Comp.	**1:200**	Menschenbl. unter 1:250	**25·2828** *cm*²	—
	11	Folia Hamamelidis	Caesar & Loretz	**1:250**	Menschenblut 1:250	**31·6035** *cm*²	
	12	Folia Hamamelidis	Institutssammlung	**1:250**	Menschenblkpchn. 1:500	**31·6035** *cm*²	—
	13	Folia Hamamelidis	Gehe & Comp.	**1:250**	Menschenblut 1:200	**31·6035** *cm*²	
	14	Nelkenblütenstiele	Schimmel & Comp.	**1:250**	Menschenbl. unter 1:200 Menschenblkpchn. 1:250	**31·6035** *cm*²	—
	15	Fichtennadeln	D. V. L. Freiberg[1]	**1:250**	Menschenblut 1:166	**31·6035** *cm*²	4%
	16	Heidelbeerblätter (Okt.)	Heide bei Rostock	**1:250**	„ 1:250	**31·6035** *cm*²	2·5%
	17	Eichenblätter (Okt.)	Rostock	**1:278**	„ 1:333	**35·2128** *cm*²	7%
	18	Eßkastanienblätter	„	**1:333**	„ 1:333	**42·1099** *cm*²	—
	19	Bl. v. Rhus toxicod. (Okt.)	„	**1:333**	„ 1:200	**42·1099** *cm*²	15%
III	20	Bl. von Rhus toxicod.	Gehe & Comp.	**1:600**	Menschenblut 1:333	**75·8667** *cm*²	15%
	21	Nelkenblüten	Zanzibar	**1:500**	„ 1:500 Menschenblkpchn. 1:500	**63·2070** *cm*²	12%
	22	Preiselbeerblätter (Okt.)	Heide bei Rostock	**1:833**	Menschenblut 1:625	**105·450** *cm*²	4·5%
	23	Bl. des schwarzen chin. Tees	Dr. Gonnermann	**1:1000**	„ 1:800	**126·514** *cm*²	12·5%

IV	24	Bl. von Rubus nigra . . .	Gehe & Comp.	**1:1666**	Menschenblut 1:1250	**210·690** cm^2	—
	25	Folia Uvae ursi	Caesar & Loretz	**1:2000**	„ 1:500	**252·828** cm^2	15 %
	26	Bl. von Rhus Cotinus (Okt.)	Rostock	**1:5000**	„ 1:5000	**632·070** cm^2	14 %
	27	Bl. von Rhus coriaria . .	Sizilien	**1:5000**	„ 1:5000 Menschenblkpchn. 1:8333	**632·070** cm^2	14 %
	28	Bl. von Rhus coriaria . . .	D. V. L. Freiberg	**1:5000**	Menschenblut 1:3333	**632·070** cm^2	14 %
	29	Myrtenblätter (frisch) . . .	Rostock	**1:5000**	„ 1:2500	**632·070** cm^2	—

TABELLE II. Hölzer.

Klasse	Nr.	Name der Droge	Woher¹)	Wirkungsstärke der Droge auf Hammelkpchn.	auf andere Blut- bzw. Blutkörperchenarten	1 mg Droge aggl. Oberfl.	Gerbstoffgehalt
1	2	3	4	5	6	7	8
I	1	Fernambukholz . . .	Institutssammlung	**0**	Menschenblut 0	—	
	2	Holz der Färbereiche . .	„	**1:25**	„ 1:22	**3·1603** cm^2	
	3	Holz von Eßkastanienzweigen	Rostock	**1:50**	„ 1:50	**6·3207** cm^2	—
	4	Rotes Sandelholz	„	unter **1:100**	„ unter 1:100	—	—
II	5	Blaues Sandelholz	Institutssammlung	**1:167**	Menschenblut 1:125	**21·069** cm^2	—
	6	Ausgezog. Quebrachoholz	hiesige Gerberei	**1:250**	„ 1:167	**31·603** cm^2	—
	7	Eßkastanienholz (Stamm)	D. V. L. Freiberg	**1:250**	„ 1:200	**31·603** cm^2	4·6 %
	8	Kambalaholz . .	„	**1:250**	„ 1:125	**31·603** cm^2	1·9 %
	9	Nußbaumholz	„	**1:500**	„ 1:415	**63·207** cm^2	—
	10	Lignum campechianum	Caesar & Loretz	**1:500**	„ 1:166	**63·207** cm^2	—
III	11	Marokkoholz	D. V. L. Freiberg	**1:1000**	Menschenblut 1:1000	**126·41** cm^2	—
IV	12	Quebrachoholz	Caesar & Loretz	**1:1500**	Menschenblut 1:1250	**189·84** cm^2	19 %
	13	Quebrachoholz	D. V. L. Freiberg	**1:1500**	„ 1:1500	**189·84** cm^2	19 %
	14	Quebrachoholz	hiesige Gerberei	**1:1600**	„ 1:1600	**202·59** cm^2	
	15	Quebrachoholz	Renner & Co.	**1:1875**	„ 1:1667 Kaninchenblut 1:1200	**236·73** cm^2	18·5 %

¹) D. V. L. bedeutet Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg, Sachsen.

TABELLE III. Wurzeln und Wurzelstöcke.

Klasse	Nr.	Name der Droge	Woher?	Wirkungsstärke der Droge: auf Hammelkpchn.	Wirkungsstärke der Droge: auf andere Blut bzw. Blutkörperchenarten	1 *mg* Droge aggl. Oberfl.	Gerbstoffgehalt
1	2	3	4	5	6	7	8
I	1	Radix Ipecacuanhae	Institutssammlung	**0**	Menschenblut 0	—	—
	2	Zichorienwurzel	D. V. L. Freiberg	**0**	„ 0	—	—
	3	Rhiz. Filicis maris (alt) .	Institutssammlung	**1:50**	„ 1:50	—	—
	4	Rad. Colombo	„	**1:100**	„ 1:33	**12·641** cm^2	—
II	5	Rad. Ratanhae	Caesar & Loretz	**1:500**	Menschenblut 1:500	**63·207** cm^2	8·4%
	6	Rad. Rhei	„	**1:500**	„ 1:200	**63·207** cm^2	—
	7	Rad. Tormentillae	„	**1:1000**	„ 1:500	**126·414** cm^2	18%
IV	8	Ganibwurzel	D. V. L. Freiberg	**1:2500**	Menschenblut 1:1000 Hühnerblut 1:5000	**316·03** cm^2	—
	9	Canaigrewurzel (von Rumex hymenosepalus)	„	**1:2500**	Menschenblut 1:625	**316·03** cm^2	16%

TABELLE IV. Früchte, Fruchtteile usw.

Klasse	Nr.	Name der Droge	Woher?	Wirkungsstärke der Droge: auf Hammelkpchn.	Wirkungsstärke der Droge: auf andere Blut- bzw. Blutkörperchenarten	1 *mg* Droge aggl. Oberfl.	Gerbstoffgehalt
1	2	3	4	5	6	7	8
I	1	Fructus Belae (von Aegle Marmelos)	Caesar & Loretz	**0**	Menschenblut 0	—	—
	2	Kaffeebohnen (ungeröstet) .	Rostock	**1:20**	„ 1:20	**2·5283** cm^2	—
	3	Kakaoschalen	Caesar & Loretz	**1:50**	Menschenblkpchn. 1:50	**6·3207** cm^2	

II	4	Fruchtschale der Eßkastanie	Rostock	1:225	Menschenblut Hahnblutkpchn. Taubenblutkpchn.	1:100 1:500 1:1000	31·603 cm^2	—
	5	Eichelschalen	D. V. L. Freiberg	1:291	Menschenblut	1:250	17·182 cm^2	9·3%
	6	Cortex Fruct. Granati	Rostock	1:333	„	1:333	42·183 cm^2	—
	7	Arecanuß	Caesar & Loretz	1:500	„	1:500	63·207 cm^2	
IV	8	Valonensamen	Blau & Schindler	1:1250	Menschenblut	1:833	158·02 cm^2	
	9	Algarobillen	D. V. L. Freiberg	1:2000	„	1:1000	252·83 cm^2	51·7%
	10	Frucht einer südamerikan. Caesalpiniacee	„	1:2000	„	1:500	252·83 cm^2	52·3%
	11	Knoppern	„	1:2000	„	1:2000	252·83 cm^2	28%
	12	Fruct. Syzygii Jambolani	Caesar & Loretz	1:2500	„	1:2000	316·03 cm^2	—
	13	Trillo	Hamburg	1:2500	„	1:2500	316·03 cm^2	—
	14	Trillo	D. V. L. Freiberg	1:3333	„	1:2500	421·38 cm^2	40%
	15	Myrobalanen	Hamburg	1:2500	„	1:2500	316·03 cm^2	
	16	Myrobalanen	D. V. L. Freiberg	1:3333	„	1:2500	421·38 cm^2	30%
	17	Vallonen	Hamburg	1:2500	„	1:2000	316·03 cm^2	—
	18	Vallonen	D. V. L. Freiberg	1:4000	„	1:2500	505·66 cm^2	27%
	19	Guarafruchte	„	1:5000	„	1:2000	632·07 cm^2	50·7%
	20	Guarafruchte	Hamburg	1:5000	„	1:2500	632·07 cm^2	—
	21	Weiße Gallnusse	D. V. L. Freiberg	1:5000	„	1:2500	632·07 cm^2	65·8%
V	22	Dividivihülsen	Hamburg	1:6250	Menschenblut	1:5000	790·09 cm^2	—
	23	Dividivihülsen	D. V. L. Freiberg	1:10 000	„	1:10000	1264·1 cm^2	50·5%
VII	24	Samenkern der Eßkastanie befreit von dem faserigen Teile	Rostock	1:75 000	Menschenblut Rinderblut Katzenblut Meerschweinchenblut Hammelblut Taubenblut Hühnerblut Rinderblutkpchn. Hahnblutkpchn.	1:2000 1:1250 1:3333 1:3333 1:5000 1:10000 1:10000 1:7500 1:100000	9480·7 cm^2	

TABELLE V. Rinden.

Klasse	Nr.	Name der Droge	Woher?	Wirkungsstärke der Droge: auf Hammelkpchn.	Wirkungsstärke der Droge: auf andere Blut- bzw. Blutkörperchenarten		1 mg Droge aggl. Oberfl.	Gerbstoffgehalt
1	2	3	4	5	6		7	8
I	1	Ulmenrinde	Caesar & Loretz	unter **1:100**	—		—	—
	2	Birkenrinde	"	" **1:100**	—		—	—
II	3	Cortex Coto	Caesar & Loretz	**1:125**	Menschenblut	1:125	**15·802** cm^2	—
	4	Fichtenreisig	D. V. L. Freiberg	**1:166**	"	1:125	**21·069** cm^2	2·3%
	5	Taxuszweige (ohne Nadeln)	eigener Garten	**1:250**	"	1:200	**31·607** cm^2	—
	6	Cortex Chinae succirubrae	Caesar & Loretz	**1:250**	"	1:125	**31·607** cm^2	2·0%
	7	Walnußbaumrinde	D. V. L. Freiberg	**1:250**	"	1:250	**31·607** cm^2	7·2%
	8	Weidenrinde	"	**1:250**	"	1:200	**31·607** cm^2	5·4%
	9	"	"	**1:333**	"	1:250	**42·109** cm^2	10·5%
	10	"	Gehe & Comp.	**1:400**	"	1:500	**50·565** cm^2	12·5%
	11	"	Caesar & Loretz	**1:500**	"	1:333	**63·207** cm^2	
	12	Eichenrinde	aus der Eifel	**1:250**	"	1:250	**31·607** cm^2	9%
	13	"	D. V. L. Freiberg	**1:500**	"	1:500	**63·207** cm^2	17·2%
	14	"	Caesar & Loretz	**1:500**	"	1:400	**63·207** cm^2	—
	15	"	Schweden	**1:500**	"	1:500	**63·207** cm^2	—
	16	Cortex Granati	Caesar & Loretz	**1:333**	"	1:250	**42·109** cm^2	25%
	17	Fichtenrinde, junge	"	**1:500**	"	1:500	**63·207** cm^2	9%
	18	Cortex Hamamelidis	Gehe & Comp.	**1:500**	"	1:250	**63·207** cm^2	6·8%
III	19	Zweigrinde der Eßkastanie (Okt.)	Rostock	**1:833**	Menschenblut Menschenblkpchn.	1:500 1:833	**105·39** cm^2	
	20	Weidenrinde	Rußland	**1:1000**	Menschenblut	1:500	**126·41** cm^2	
	21	Fichtenrinde	Hamburg	**1:1000**	"	1:1000	**126·41** cm^2	—
	22	Cassiarinde	D. V. L. Freiberg	**1:1000**	Katzenblut	1:1000	**126·41** cm^2	—
	23	Cortex Monesiae	Caesar & Loretz	**1:1000**	Menschenblut	1:666	**126·41** cm^2	12%

IV	24	Eichenrinde	Gehe & Comp.	**1:1333**	Menschenblut	1:1000	**168·55** cm^2	
	25	Fichtenrinde	Rostock	**1:1667**	"	1:1500	**210·69** cm^2	
	26	Mangroverinde, deutsch-ostafrikanische [1])	Hamburg	**1:1667**	"	1:1666	**210·69** cm^2	41·7%
	27	Mangroverinde a. Madagaskar	"	**1:1667**	Menschenblkpchn.	1:2000	**210·69** cm^2	41·0%
	28	Mangroverinde von Ceriops Candolleana	Deutsch-Ostafrika	**1:1667**			**210·69** cm^2	—
	29	Brugiera-Mangrove	D. V. L. Freiberg	**1:2500**	Menschenblut	1:2500	**316·03** cm^2	33%
	30	Brugiera-Mangrove	Deutsch-Ostafrika	**1:2500**	"	1:500	**316·03** cm^2	—
	31	Carapa-Mangrove	"	**1:2500**	"	1:1000	**316·03** cm^2	19%
	32	Mangroverinde von Sonneratia caseolaris	"	**1:2500**	"	1:500	**316·03** cm^2	5·0%
	33	Mangroverinde von Rhizophora mucronata	"	**1:2500**	"	1:500	**316·03** cm^2	—
	34	Weibliche Mangroverinde	Renner & Comp. Hamburg	**1:2500**	" Kaninchenblut	1:2500 1:2500	**316·03** cm^2	—
	35	Cortex Syzygii Jambolani	Caesar & Loretz	**1:2000**	Menschenblut	1:2000	**252·83** cm^2	—
	36	Korkeichenrinde	D. V. L. Freiberg	**1:2000**	"	1:500	**252·83** cm^2	16·4%
	37	Malletrinde	"	**1:2500**	" Kaninchenblut Hundeblut	1:2000 1:2500 1:2500	**316·03** cm^2	49·8%
	38	Malletrinde	Blau & Schindler	**1:5000**	Menschenblut	1:2500	**632·07** cm^2	—
	39	Mangroverinde, portugiesisch-ostafrikan.	"	**1:5000**	Menschenblkpchn Hühnerblutkpchn	1:10000 1:50000	**632·07** cm^2	43·8%
	40	Mimosenrinde	D. V. L. Freiberg	**1:5000**	Kaninchenblut	1:1000	**632·07** cm^2	33%
	41	Mimosenrinde	Rostocker Gerberei	**1:5000**	Menschenblut	1:2500	**632·07** cm^2	—
V	42	Mimosenextrakt	Blau & Schindler	**1:6250**	Menschenblkpchn Hühnerblutkpchn.	1:6250 1:12500	**761·64** cm^2	—

[1]) Über Mangroven siehe bei Kobert, Über das Verhalten der Adstringentien zu roten Blutkörperchen. Sitz.-Ber. u. Abhandl. der Naturforsch. Gesellsch. zu Rostock [N. F.], Bd. **6** (1915), Anhang I.

TABELLE VI. Gerbextrakte.

Klasse	Nr.	Name der Droge	Woher	Wirkungsstärke der Droge auf Hammelkpchn.	Wirkungsstärke der Droge auf andere Blut bzw Blutkorperchenarten	1 mg Extrakt aggl. Oberfl	Gerbstoffgehalt
1	2	3	4	5	6	7	8
I	1	Uzaraextrakt (trocken) . . .	Originalpräparat	0	überall statt Agglutination nur Hämolyse		
	2	Sulfitzelluloseextrakt Nr. II .	Prof. Hch. Becker, Frankfurt a. M.	0	Menschenblut 0	—	—
	3	„ „ IV					
II	4	Sulfitzelluloseextrakt Nr. III	Prof. Hch. Becker, Frankfurt a. M.	1:167	Menschenblut 1:167	21·069 cm^2	
	5	„ „ VI		1:167	„ 1:167	21·069 cm^2	
	6	„ „ V		1:167	„ 1:250	21·069 cm^2	
	7	„ „ I		1:400	„ 1:200 Menschenblkpchn. 1:333 Katzenblut 1:200	50·657 cm^2	—
	8	Hamamelintrockenextrakt .	Gehe & Comp.	1:500	Menschenblut 1:333	63·207 cm^2	—
III	9	Würfelgambir [1]) . . .	Blau & Schindler	1:666	Menschenblut 1:666 Menschenblkpchn. 1:666	84·263 cm^2	
	10	Asahan-Reingambir . .	Goenoeng Malaloje Plantagenges.	1:1000	Menschenblut 1:500	126·41 cm^2	46·8 %
	11	Amerikanischer Kino . .	Institutssammlung	1:1000	„ 1:1000 Menschenblkpchn. 1:1000	126·41 cm^2	
	12	Quebrachoextrakt, flüssig, behandelt	Renner & Comp.	1:1000	Menschenblut 1:1000	126·41 cm^2	32 %
	13	Quebrachoextrakt, flüssig, nicht behandelt . . .	„	1:1000	„ 1:1250	126·41 cm^2	32 %
	14	Blauholzextrakt (trocken) .	„	1:1000	„ 1:1000	126·41 cm^2	—

IV	15	Gambir majus	Institutssammlung	1:1667	Menschenblut 1:1666 Menschenblkpchn. 1:2500	210·69 cm^2	—
	16	Pegu-Catechu	"	1:1667	Menschenblut 1:1250	210·69 cm^2	—
	17	Asiatisches Kino	"	1:1667	Menschenblkpchn. 1:1666	210·69 cm^2	—
	18	Querzitronextrakt	"	1:2500	Menschenblut 1:5000	316·03 cm^2	—
	19	Australisches Kino	"	1:2500	" 1:2500	316·03 cm^2	—
	20	Afrikanisches Kino . . .	"	1:5000	Menschenblkpchn. 1:5000	632·07 cm^2	—
	21	Quebrachotrockenextrakt, behandelt	Renner & Comp.	1:5000	Menschenblut 1:5000 Taubenblut 1:31000	632·07 cm^2	70%
	22	Quebrachotrockenextrakt, nicht behandelt	" " "	1:5000	Menschenblut 1:5000 Taubenblut 1:25000	632·07 cm^2	65%
	23	Quebrachotrockenextrakt . .	Rostocker Gerberei	1:5000	Menschenblut 1:5000	632·07 cm^2	—
	24	Quebrachotrockenextrakt Nr. 238	Krause & Comp.	1:5000	" 1:2500	632·07 cm^2	—
	25	Quebrachotrockenextrakt Nr. 240	"	1:5000	" 1:2500	632·07 cm^2	—
	26	Eichenholztrockenextrakt . .	"	1:5000	" 1:5000	632·07 cm^2	—
	27	Kastanienholztrockenextrakt	"	1:5000	" 1:2500	632·07 cm^2	

ANHANG.

IV	28	Neradol [2])	Originalpräparat	1:2000	Menschenblut 1:1500	252·83 cm^2	—
	29	Chromalin [3])	"	1:2200	" 1:1800	278·44 cm^2	—
	30	Esco Extrakt	"	1:2750	" 1:1400	340·76 cm^2	—

[1]) Siehe über diese Extrakte bei *Kobert*, Über das Verhalten der Adstringentien zu roten Blutkörperchen. Sitz.-Ber. und Abhandl. der Naturforsch. Gesellsch. zu Rostock [N. F.] Bd. 6 (1915), Anhang 2.

[2]) Siehe über Neradol bei *Kobert*, Über den biolog. Nachweis und die Bewertung von Gerbstoffen. Collegium Nr. 540 (1915).

[3]) Siehe über Chromalin bei *Kobert*, ebenda Nr. 541 (1915).

TABELLE VII.

Relativ reine Gerbstoffe.

Klasse	Nr.	Name der Droge	Woher?	Wirkungsstärke der Droge auf Hammelkpchn.	Wirkungsstärke der Droge auf andere Blut- bzw. Blutkörperchenarten	1 *mg* Gerbstoff aggl. Oberfl.
1	2	3	4	5	6	7
I	1	Mangrove-Tannoform	E. Merck	**0**	Menschenblut 1:0	—
II	2	Acid. gallicum crist.	E. Merck	**1:333**	Menschenblut 1:333	**42·158** *cm*²
III	3	Chinon	Kahlbaum	**1:1000**	Hühnerblutkp. 1:1000	**126·51** *cm*²
	4	Tannalbin	Rostocker Apotheke	**1:1000**	Menschenblut 1:500	**126·51** *cm*²
	5	Chebulinsäure	Geh. Rat Thoms	**1:1000**	„ 1:800	**126·51** *cm*²
IV	6	Quebrachogerbstoff	eigene Darstellung	**1:4150**	Menschenblut 1:3333 Schweineblut 1:3125	**526·72** *cm*²
	7	Myrobalanengerbstoff	„ „	**1:4150**	Menschenblut 1:2857	**526·72** *cm*²
	8	Teergerbstoff	„ „	**1:5000**	„ 1:2500	**632·07** *cm*²
	9	Acid. picronitricum crist. . . .	Kahlbaum	**1:5000**	Menschenblkpchn. 1:2500 Kaninchenblkpchn. 1:2500	**632·07** *cm*²
	10	Tannigen	Rostocker Apotheke	**1:5000**	„ 1:2500	**632·07** *cm*²
	11	Gerbstoff I . . } aus der Rinde von Ocotea usambarensis	Dr. Halberkann in Hamburg	**1:5000**	Menschenblut 1:5000	**632·07** *cm*²
	12	„ II . . } aus der Rinde von Ocotea usambarensis	Dr. Halberkann in Hamburg	**1:5000**	„ 1:3333	**632·07** *cm*²

V	13	Dividivigerbstoff	eigene Darstellung	1:7500	Kaninchenblkpchn. 1:1250	948·10 cm^2
	14	Yohimbehegerbstoff	" "	1:10000	Menschenblut 1:7140 Meerschwchnbl. 1:3333	1264·1 cm^2
	15	Sumachgerbstoff	" "	1:10000	Hühnerblkpchn. 1:25000 Menschenblut 1:2500	1264·1 cm^2
	16	Tannoform	E. Merck	1:10000	Katzenblut 1:8333 Pferdeblut 1:8333 Menschenblut 1:6000	1264·1 cm^2
VI	17	Filixgerbstoff	eigene Darstellung	1:12500	Rinderblkpchn. 1:5000	1580·2 cm^2
	18	Acid. tannic. puriss.	E. Merck	1:20000	Menschenblut 1:10000	2528·3 cm^2
	19	Acid. tannic. puriss.	Schering	1:20000	" 1:10000	2528·3 cm^2
	20	Eichenrindengerbstoff	E. Merck	1:20000	" 1:10000 Menschenblkpchn. 1:20000	2528·3 cm^2
VII	21	Gerbstoff der Mangroverinde aus Portug.-Ostafrika .	eigene Darstellung	1:30000	Hühnerblkpchn. 1:125000 Hühnerblut 1:25000	3792·4 cm^2
	22	Eichenrindengerbstoff	" "	1:50000	Menschenblut 1:20000	6320·7 cm^2
	23	Gerbstoff aus Cort. Syzygii Jambolani	Dr. Sieburg, Rostock	1:50000	Meerschwchnbl. 1:50000 Menschenblut 1:10000 Rinderblut 1:5000	6320·7 cm^2
	24	Gerbstoff aus der Samenhaut der Marone[1]	" "	1:50000	Kaninchenblut 1:25000 Menschenblut 1:10000	6320·7 cm^2

[1] Vgl. *R. Kobert*, Beiträge zur Geschichte des Gerbens und der Adstringentien. Nach einem im Rostocker Altertumsverein gehaltenen Kriegsvortrage. Mit 19 Abbildungen. (Leipzig 1917.) S. 21.

TABELLE VIII. Unorganische Adstringentien.

Klasse	Nr.	Name der Droge	Woher?	Wirkungsstärke der Droge: auf Hammelkpchn.	Wirkungsstärke der Droge: auf andere Blut- bzw. Blutkörperchenarten		berechnet auf	1 *mg* Substanz aggl. Obertl.
1	2	3	4	5	6		7	8
	1	Nickelsulfat	Kahlbaum	**0**	Menschenblut	0	—	—
	2	Nickelchlorid	"	**0**	"	0	—	—
	3	Kobaltosulfat	"	**0**	"	0	—	—
	4	Ferrosulfat	"	**0**	"	0	—	—
	5	Kaliumbichromat	"	**0**	"	0	—	—
	6	Quecksilberchlorid	"	macht Häm.	macht Hämolyse		—	—
	7	Calomelol	Originalpräparat	" "	" "		—	—
VI	8	Zinkchlorid	Kahlbaum	**1:11020**	Schweineblut	1:25000	ZnO	**1390·5** *cm*²
					Leichenblut	1:8333		
					Plazentarblut	1:8333		
					Kaninchenblut	1:8333		
					Rinderblut	1:8333		
	9	Zinkazetat	"	**1:25000**	Menschenblkpchn.	1:50000	ZnO	**3160·3** *cm*²
					Schweineblut	1:10000		
	10	Zinksulfat	"	**1:25000**	Menschenblkpchn.	1:50000		**3160·3** *cm*²
					Hühnerblkpchn.	1:100000		
					Schweineblkpchn.	1:25000		
					Kaninchenblut	1:5000		
					Rinderblut	1:5000		
					Menschenblut	1:5000		
	11	Alaun	"	**1:25000**	Menschenblkpchn.	1:46000	Al_2O_3	**3160·3** *cm*²
					Hühnerblkchn.	1:83333		
					Menschenblut	1:10000		
					Meerschwchbl.	1:6667		
					Kaninchenblut	1:5000		
VII	12	Liquor Ferri oxychlorati . .	Rostocker Apotheke	**1:59375**	Rinderblkpchn.	1:40278	Fe_2O_3	**7505·7** *cm*²
					Hundeblkpchn.	1:31250		
					Menschenblkpchn.	1:31250		
					Menschenblut	1:5000		
					Hundeblut	1:5000		

	13	Collargol	Originalpräparat	1:100000	Schweineblut	1:5000	Ag	12641 cm^2
					Katzenblut	1:4167		
					Meerschwchnbl.	1:7500		
					Menschenblut	1:50000		
	14	Bleiazetat	Kahlbaum	1:100000	Schweineblut	1:90000	PbO	12641 cm^2
					Rinderblut	1:90000		
					Menschenblut	1:50000		
	15	Aluminiumsulfat	"	1:100000	Menschenblut	1:40000		12641 cm^2
VIII	16	Kupferazetat	Kahlbaum	1:110000	Hundeblkpchn.	1:100000	CuO	13905 cm^2
					Schweineblkpchn.	1:50000		
					Hundeblut	1:50000		
					Rinderblut	1:50000		
					Menschenblut	1:25000		
	17	Kupfersulfat	"	1:166667	Hühnerblkpchn.	1:160000	CuO	21069 cm^2
					Rinderblkpchn.	1:166667		
					Schweineblkpchn.	1:50000		
					Menschenblut	1:50000		
					Rinderblut	1:50000		
					Hammelblut	1:60000		
	18	Chromalaun	"	1:166667	Menschenblut	1:25000	Al_2O_3	21069 cm^2
	19	Liquor Aluminii acet.	Rostocker Apotheke	1:200000	Menschenblut	1:200000	Al_2O_3	25283 cm^2
	20	Chromformiat	Deutsche Formiat-gesellschaft	1:225000	Menschenblkpchn.	1:333333	Cr_2O_3	28443 cm^2
					Hühnerblkpch.	1:333333		
					Kaninchenblkp.	1:125000		
					Schweineblkpchn.	1:50000		
					Hundeblut	1:50000		
					Menschenblut	1:33333		
					Rinderblut	1:25000		
					Katzenblut	1:16666		
					Kaninchenblut	1:16666		
					Hammelblut	1:16666		
					Schweineblut	1:12500		
					Meerschwchnbl.	1:12500		
	21	Ferrisulfat	Kahlbaum	1:266403	Hammelblut	1:27500	Fe_2O_3	33689 cm^2
					Menschenblut	1:18500		
					Kaninchenblut	1:25000		
					Rinderblut	1:25000		
					Pferdeblut	1:[illegible]		
					Taubenblut	1:125000		

Zur Erläuterung der Stäbe der Tabellen ist folgendes zu sagen:

Der erste Stab gibt durch eine römische Zahl an, in welche Klasse der Wirkungsstärke nach das Mittel gehört. Alle in dieselbe Klasse gehörigen Blätter bzw. Hölzer, Rinden stehen beieinander. Eine Querlinie bedeutet den Anfang einer höheren Klasse.

Der zweite Stab jeder Tabelle gibt die laufende Nummer für diese Tabelle.

Der dritte Stab gibt den Namen des betreffenden Mittels.

Der vierte Stab gibt an, woher das untersuchte Exemplar dieser Droge stammt, also z. B. von Kahlbaum-Berlin, von Merck-Darmstadt, von Caesar & Loretz-Halle a. S., von Renner & Comp. in Hamburg, von Blau & Schindler in Hamburg, von Krause & Comp. in München usw.

Der fünfte Stab gibt fettgedruckt die Wirkungsstärke, bezogen auf Hammelblutkörperchen, an.

Der sechste Stab besagt, welche anderen Blutkörperchenarten oder Blutarten noch in gleicher Weise geprüft werden. Fast ausnahmslos ist zum Vergleich wenigstens noch frisches menschliches Plazentarblut geprüft worden, bei den sehr stark wirkenden Mitteln aber oft noch eine Reihe anderer Blut- oder Blutkörperchenarten.

Der siebente Stab gibt unter Berücksichtigung der S. 34 gemachten Angabe über die Oberfläche der in jeder Probe enthaltenen Blutkörperchen des Hammels an, wie groß in Quadratzentimetern die Oberfläche von Hammelblutkörperchen ist, welche ein Milligramm der geprüften Substanz völlig überzieht und dadurch zur Agglutination bringt.

Der achte Stab gibt den Prozentgehalt der Droge an Gerbstoff nach dem Hautverfahren (Mittel aus Filterprobe und Schüttelprobe), so weit er mir bekanntgegeben oder aus der Literatur ersichtlich war.

Eine Prüfung aller Tabellen zeigt, daß der Prozentgehalt der Drogen an Gerbstoff der Stärke der Wirkung auf Blut und Blutkörperchen nicht proportional ist. Sache weiterer Versuche mit den einzelnen Komponenten der Gerbdrogen ist es, diesen scheinbaren Widerspruch aufzuklären. Diese einzelnen Komponenten wirken eben biologisch ganz verschieden stark. Das Vorstehende ist überhaupt nur als der Anfang einer längeren Reihe von Untersuchungen zu betrachten. So sollen z. B. für jede offizinelle Droge und für jedes galenische Mittel, soweit sie Gerbstoffe enthalten, die Wirkungswerte festgestellt werden, um auf diese Weise diese Mittel biologisch auf ihren Gerbstoffgehalt geradezu titrieren zu können.

Einrichtung und Gebrauch der zu chemischen Zwecken verwendbaren Mikrowagen.

Von **F. Emich**, Graz.

Einleitung.

I.

Bei dem großen Interesse, das der Biochemiker gegenwärtig den Mikromethoden zuwendet, schien mir eine zusammenfassende Darstellung über Einrichtung und Gebrauch der Mikrowagen zeitgemäß. Ich möchte damit demjenigen, der sich mit dem Gebiet näher beschäftigen will, bis zu einem gewissen Grade das Studium der Originalarbeiten ersparen, die bekanntlich an recht verschiedenen Stellen erschienen und daher nicht jedermann leicht zugänglich sind.[1])

Bezüglich der Abgrenzung des Stoffes sei bemerkt, daß wir unter Mikrowagen solche Vorrichtungen verstehen wollen, die Massenbestimmungen an kleinen, keinesfalls über zwanzig Gramm schweren Objekten, bis auf etwa die sechste Grammdezimale gestatten. Dem Zwecke des Handbuches entsprechend nahm ich nur solche Instrumente auf, die für chemische Zwecke gebaut, bzw. brauchbar sind. Die eigentlichen Eichwagen mit den zum Teil komplizierten Vertauschungsmechanismen konnten schon deshalb übergangen werden, weil wir über sie in den gleich zu erwähnenden Werken von *K. Scheel* und *W. Felgentraeger* Zusammenstellungen besitzen, die von hervorragenden Fachmännern verfaßt sind. Nur bezüglich der Spitzenwage von *P. Stückrath* glaubte ich eine Ausnahme machen zu sollen, da sich dieses Instrument in bezug auf Bau und Handhabung von den teueren Analysenwagen nicht weitgehend unterscheidet. Auch ist sein Preis ein mäßiger.

Die in den chemischen Instituten schon sehr verbreitete kleine Analysenwage (mikrochemische Wage) von *Wilh. H. F. Kuhlmann* habe ich hingegen nicht berücksichtigt, da sie in diesem Werke von Prof. *Fritz Pregl* schon behandelt worden ist.[2])

[1]) Übrigens enthält der Aufsatz nicht bloß Bekanntes. Die hochempfindliche Ångström-Wage (S. 138), der von *J. Donau* modifizierte Balken der Nernst-Wage (S. [illegible]) und die vereinfachte Salvioni-Wage (S. 131) sind neu.

[2]) Bd. 5, S. 1307 ff. — Während des Druckes erschien *Fritz Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse (Berlin 1917), wo die Wage S. 5 ff. besprochen wird.

II.

Über die Theorie von Wage und Wägung vergleiche man vor allem:

W. Felgentraeger, Theorie, Konstruktion und Gebrauch der feineren Hebelwage, Leipzig und Berlin 1907[1]) und

K. Scheel, Grundlagen der praktischen Metronomie, Braunschweig 1911.[2])

Die beiden Werke geben auch über weitere Literatur Aufschluß.

Hier sei eingeschaltet, daß die für uns wichtigen Begriffe der „Empfindlichkeit" und „Genauigkeit" nicht immer so auseinander gehalten werden, wie es im Interesse einer exakten Darstellung wünschenswert erscheint. Viele Autoren sprechen z. B. von einer „Empfindlichkeit auf 0·1 *mg*", ohne dazu den entsprechenden Ausschlag anzugeben. Es ist eben einfach ein sicherer Ausschlag gemeint, den das betreffende Übergewicht hervorbringt. Diese Ausdrucksweise ist bei den Fabrikanten von Analysenwagen beliebt, kommt aber auch in Abhandlungen vor.[3])

Die Empfindlichkeit soll durch die Anzahl Teilstriche gegeben sein, um die sich die Ruhelage verschiebt, wenn man die Wage einseitig mit einer kleinen Gewichtseinheit belastet.[4]) Dabei ist natürlich stillschweigend vorausgesetzt, daß die Gleichgewichtslage von Wägung zu Wägung unverändert bleibt; diese Voraussetzung trifft in Wahrheit niemals zu und es kommen daher praktisch nur solche Ausschläge in Betracht, die wesentlich größer sind als die durch die Unvollkommenheiten des Instruments bedingten Schwankungen der Nullage. (Der Einfluß dieser Schwankungen auf die Resultate kann durch wiederholte Wägungen vermindert, aber nicht ganz ausgeschaltet werden.)

Bei der Genauigkeit können wir eine absolute und eine relative Genauigkeit unterscheiden. Die absolute Genauigkeit a ist das kleinste Übergewicht, das die Wage noch verläßlich angibt. Die relative Genauigkeit ist ein Bruch $\frac{a}{b}$, wobei der Nenner das Gewicht der (einseitigen) Belastung bedeutet. Ich habe diese Ausdrucksweise im folgenden auch dort beibehalten, wo sich die Autoren einer anderen bedient haben.[5])

Für den Chemiker ist der Unterschied zwischen der maximalen und der ausnützbaren relativen Genauigkeit bemerkenswert. Nur die letztere kommt bei quantitativen Bestimmungen in Betracht, und es ist notwendig, daß man sie jeweils mit der Genauigkeit in Über-

---

[1]) Im folgenden kurz „*Felgentraeger,* Theorie usw." genannt.

[2]) Im folgenden kurz „*Scheel,* Metronomie" genannt. Das Buch bildet den 36. Band der Sammlung „Die Wissenschaft".

[3]) Wobei ich mich auch anklagen muß.

[4]) *Scheel* im Handwörterbuch der Naturwissenschaften, II. S. 751. Jena 1912.

[5]) Wollte man eine Vermittlung zwischen dem oben angegebenen Sprachgebrauch und der Definition anstreben, so könnte man statt „absolute Genauigkeit" etwa „praktische Empfindlichkeit" sagen. Vgl. „Die Naturwissenschaften", III. S. 693 (1915).

einstimmung bringt, die durch die Vollkommenheit der analytischen Methode gegeben ist.[1] Jedes andere Arbeiten ist unökonomisch, da es entweder Zeit oder Material oder beides verschwendet. Vielleicht ein einfaches Beispiel: Die kleine Analysenwage von *W. H. F. Kuhlmann* (S. 55) kann unter günstigen Umständen bei 20 *g* Belastung durch 1 bis 2 Mikrogramme eine erkennbare Änderung der Gleichgewichtslage erfahren. Das ergäbe eine maximale relative Genauigkeit von

$$0{\cdot}5 \times 10^{-7} \text{ bis } 10^{-7}.$$

Aber diese Genauigkeit kann man nicht ausnützen. Denn abgesehen davon, daß die Gewichte nur auf 0·01 *mg* genau justiert sind, kann man nicht mit 20 *g* Analysenmaterial arbeiten, weil erstens nichts für die Tara übrig bliebe und weil zweitens die Analysenfehler in der Regel unvergleichbar größer wären als die Genauigkeit der Wägung. Es müssen also diese beiden letzteren Faktoren, wie schon gesagt, in Übereinstimmung gebracht werden. Man kann daher die Menge des Analysenmaterials weit vermindern. Ich habe eine Verminderung auf Zentigramme vorgeschlagen.[3] *Pregl* ist bekanntlich weiter gegangen und arbeitet bei seiner Mikroelementaranalyse mit einigen Milligrammen Substanz. Nun reduziert sich die relative Genauigkeit auf etwa

10 [illegible].

d. h. auf den Betrag, der durch die Vollkommenheit der analytischen Methoden gerechtfertigt erscheint. Dabei kommt in diesem speziellen Fall noch der sehr günstige Umstand dazu, daß zur Wägung des Analysenmaterials nur ein oder zwei Gewichtsstücke (Reiter und Zentigr.-Stück) erforderlich sind, die man natürlich leicht entsprechend ausgleichen (justieren) kann.

Wesentlich dieselben Überlegungen haben mich geleitet, als ich im Jahre 1909 gemeinsam mit *J. Donau*[2] die Nernst-Wage zu quantitativen Bestimmungen benutzte.

Die Belastung der Wage setzt sich bekanntlich zusammen aus

1. der Vorbelastung (Tara, z. B. Filterschälchen, Tiegel usw.) und
2. dem Wägegut, d. h. der zu wägenden Substanz.

Es ist eine Eigentümlichkeit der chemischen Wage, daß sie in der Regel mit großer Vorbelastung arbeiten muß. Damit erklärt sich die fast ausschließliche Anwendung der Hebelwage, die ja in bezug auf diesen Punkt allen anderen Systemen bisher weit überlegen ist.

---

[1]) Der Sicherheit halber wünscht man gewöhnlich bei der Wägung eine größere Genauigkeit, wohl deshalb, damit sich zu etwaigen Analysenfehlern nicht noch Wägungsfehler addieren. Man vergißt dabei aber, daß es auch Analysen, z. B. viele Rückstandsbestimmungen gibt, die frei oder fast frei von grundsätzlichen Fehlern sind.

[2]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. Bd. 43, S. 29 (1910).

[3]) Monatshefte f. Chemie 30, S. 745.

Für die öfter vorkommenden kleinen Massen sind folgende Abkürzungen verwendet worden:

1 Milligramm = 1 *mg*.
1 Mikrogramm = 0·001 *mg* = 1 γ.
1 Mikromilligramm = 0·000001 *mg* = 1 μ *mg*.

III.

Allgemeine Regeln über Aufstellung und Gebrauch der Mikrowagen lassen sich kaum geben, da wir es mit sehr verschiedenen Instrumenten zu tun haben, von denen fast jedes individuell behandelt werden muß. Vergleichen wir z. B. die *Aston*-Wage, die auf dem gewöhnlichen Arbeitstisch in der Nähe einer tätigen Anlage für flüssige Luft gute Resultate gab, mit der fast nur um eine Zehnerpotenz feineren *Pettersson*-Wage, die im Keller aufgestellt werden mußte und lediglich während der verkehrslosen Nachtstunden benutzt werden durfte! Aber das sind Grenzfälle. Im allgemeinen wird man mit dem gewöhnlichen Wage- oder Instrumentenzimmer des chemischen Institutes auskommen. Eventuell mag das Gasanalysenzimmer oder sonst ein gleichmäßig temperierter Raum herangezogen werden. An Stelle der marmornen Konsolplatte kann auch ein Marmortisch Anwendung finden, wenn er auf gemauerten Füßen steht, die unmittelbar auf dem unter dem Fußboden befindlichen Gewölbe ruhen. Die Wagegehäuse pflege ich mittelst einer elastischen Schraubenvorrichtung (Abbildung S. 103) mit der Marmor-(Tisch-)platte zu verbinden, damit sie vor zufälligen Verschiebungen geschützt sind. Die Nähe von Maschinen und von verkehrsreichen Straßen wird man nach Tunlichkeit vermeiden. Wo dies nicht möglich ist, kann die Anwendung von Gummipolstern (die auch *Steele* und *Grant* benutzt haben) notdürftige Abhilfe schaffen. Beispielsweise wurde eine solche einmal erreicht, indem ich die Wage auf eine Holzplatte stellte, die links und rechts von der Wage mit je 10 *kg* belastet war, und die auf vier großen Gummistopfen ruhte. Da es bei derartigen Aufstellungen in erster Linie darauf ankommt, daß sich in dem betreffenden System keine synchronen Schwingungen (mit den Schwingungen einer Mauer etc.) einstellen, muß man unter Umständen auf längeres Probieren gefaßt sein.

Von größter Wichtigkeit ist es, die Wage vor schädlichen Temperatureinflüssen möglichst zu schützen. Zunächst ist zu beachten, daß eine einseitige Erwärmung des Balkens den einen Arm verlängert; soll z. B. bei einem Messingbalken eine Genauigkeit von $\pm 10^{-8}$ erreicht werden, so ist Temperaturkonstanz auf $\pm 0·0005^{0}$ erforderlich.[1] Eine weitere Störung rufen die im Gehäuse entstehenden Luftströmungen hervor (vgl. S. 102). Man schaltet sie wesentlich aus, indem man das Gehäuse — wie *Pregl* sagt — „lüftet"[2], d. h. vor der Wägung eine Zeitlang (bei den Tempe-

[1]) *Scheel*, Metronomie. S. 87.
[2]) *Felgentraeger*, Theorie etc. S. 271.

raturverhältnissen meines Institutes genügen bei kleinen Wagen etwa 10 Minuten) bei geöffneten Türen sich selbst überläßt.

Die Nähe von Heizquellen (Öfen, Flammen, direktes Sonnenlicht usw.) kann den Wagen sehr gefährlich werden, d. h. sie stundenlang unbrauchbar machen. Auch die vom Beobachter ausgehenden Wärmestrahlen können schaden und der Kurzsichtige wird gut tun, sich, wenn er ohne Brille arbeitet, z. B. bei der Ablesung der *Kuhlmann*-Wage, einer Fernrohrlupe[1]) zu bedienen. Die Fenster des Wagzimmers sollen nach Norden gehen. Zur künstlichen Beleuchtung haben sich nach *Pregl*[2]) Deckenlampen (Halbwattlampen von 600 Normalkerzen) bewährt. Bei besonders feinen Wagen kann die Nähe der Wand stören. Man bringt dann nach *Felgentraeger*[3]) ein dickes Aluminiumblech zwischen ihr und dem Gehäuse an.

Aus hierher gehörenden Gründen sollen auch die Fußschrauben der Wage nie unmittelbar auf der Unterlage stehen, sondern auf drei Metallplatten ruhen, die aber nicht befestigt werden dürfen, wenn jede von ihnen ein Loch besitzt, damit sie bei etwaigen Ausdehnungsdifferenzen frei nachzugeben vermögen.[4])

IV.

Man könnte glauben, daß vielen von diesen Übelständen am einfachsten zu begegnen wäre, wenn jede Wägung im leeren Raum vorgenommen werden würde. Aber eine derartige Arbeitsweise hat sich nur in einzelnen Fällen, auf die wir im speziellen Teil kommen, bewährt. Häufiger arbeiten sowohl Physiker wie namentlich Chemiker nicht mit Vakuumwagen, die eine Reihe schwerer Übelstände aufweisen[5]): Unter anderem nehmen die Gewichte, welche sich mit den Atmosphärilien ins Gleichgewicht gestellt haben, im Vakuum ein anderes Gewicht an, ebenso die zu wägenden Objekte. Dieser Ausgleich findet zum Teil sehr langsam statt. Das Leerpumpen erniedrigt, das Lufteinlassen erhöht die Temperatur im Waginnern usw. Was für das Vakuum gilt, gilt bis zu einem gewissen Grade auch vom extremen Trocknen des Gehäuseraums.

V.

Wir teilen die Mikrowagen in folgende Gruppen ein:

A. Gleicharmige Hebelwagen.
B. Neigungs-*(Nernst-)*Wagen.
C. Federwagen.
D. Wagen mit elektromagnetischer Kompensation.

* *

---

[1]) Siehe z. B. Druckschrift „Med 9" von *Carl Zeiss*, Jena.

[2]) Privatmitteilung.

[3]) Theorie usw. S. 251.

[4]) Vgl. hierzu auch *J. J. Manley*, Veränderungen des Temperaturkoeffizienten einer Präzisionswage. Proc. Roy. Soc. A. 86. 591—600.

[5]) *Felgentraeger*, Theorie usw. S. 201. — *Scheel*, Metronomie S. 119ff.

In der Darstellung wird vielleicht eine gewisse Ungleichmäßigkeit auffallen: sie ist darauf zurückzuführen, daß ich mich bemüht habe, jedes Instrument möglichst im Sinne seines Erfinders zu beschreiben.

A. Gleicharmige Hebelwagen.

Die gleicharmige Wage ist, physikalisch gesprochen[1], „ein schwingendes Hebelsystem. Es unterscheidet sich von einem Pendel dadurch, daß dieses nur um eine Achse schwingt, während bei der Wage der für sich als Pendel schwingende Wagebalken auf zwei Endschneiden noch bewegliche Körper, die Gehänge, trägt. Die drei Schneiden der Wage, die Mittelschneide und die Endschneiden, sollen bei einer guten Wage einander parallel sein. Zur Justierung der Schneiden in solcher Lage sind diese häufig in einem System von Schrauben gelagert. Bei Wagen ersten Ranges sind die Stahlschneiden in den Wagebalken aus Messing oder Bronze eingekeilt und werden durch besondere Vorrichtungen nachträglich parallel geschliffen. Hierdurch wird ein höherer Grad der Unveränderlichkeit erreicht und ein zeitraubendes Nachjustieren der Schneiden vermieden.

Eine häufig ausgesprochene Bedingung, daß die Schneiden in einer Ebene liegen, läßt sich nicht oder doch nur für eine bestimmte Belastung erfüllen. Bei anderen Belastungen würde der Wagebalken infolge seiner elastischen Eigenschaften mehr oder weniger durchgebogen sein und dadurch die Ebene der Endschneiden oberhalb oder unterhalb der Mittelschneide liegen". Praktisch sind diese Durchbiegungen bei einer guten Analysenwage in der Regel unmerklich, so daß die Empfindlichkeit auch bei verschiedenen Belastungen wesentlich dieselbe ist. Trifft dies nicht zu, so liegt der Fehler meist in einer unrichtigen Stellung der Schneiden; man wird ihn am besten durch den Erbauer der Wage korrigieren lassen.

Zu den gleicharmigen Hebelwagen gehören:

I. Die Wage von *Warburg* und *Ihmori*.
II. Die Spitzenwage von *P. Stückrath*.
III. Die Wagen nach dem Typus der feinen Probierwage.
IV. Die Wagen nach dem Typus des Instruments von *Steele* und *Grant*.

Zu den Wagen der dritten Art rechnen wir in erster Linie die schon oben genannte kleine Analysenwage (mikrochemische Wage) von *Wilh. H. F. Kuhlmann* (Hamburg), dann aber auch noch verschiedene andere, zumal von hervorragenden deutschen Mechanikern gebaute kleine Wagen; man vergleiche hierüber *Felgentraeger*, Theorie usw. Seite 225, 226, 241. Da alle diese Instrumente wesentlich wie die *Kuhlmann*-Wage behandelt werden, sei nochmals auf Bd. V, Seite 1307 ff. dieses Handbuches verwiesen.

---

[1]) *Scheel*, Metronomie, S. 83.

I. Die Wage von Warburg und Ihmori.[1]

Die Wage von *Warburg* und *Ihmori* wurde von den beiden Forschern im Jahre 1886 beschrieben und kurze Zeit darauf von *Ihmori* noch ein wenig verbessert. Wir wollen uns auf die Beschreibung des verbesserten Modells, das sich nur wenig vom ursprünglichen unterscheidet, beschränken.

Die Wage ist in ihrem Hauptteil in Fig. 2 abgebildet.

Der Balken ist ein 8 *cm* langes, etwas über 1 *mm* dickes, an den Enden zugeschmolzenes Glasröhrchen[2]; die Schneiden *m* und *e* sind haarscharfe Stahlklingen (ursprünglich Rasiermesserschneiden, später besonders für den Zweck geschliffene Schneiden). Sie tragen ringförmig gestaltete Fortsätze, die federnd am Balken sitzen. Eine Befestigung mit Siegellack (ursprüngliches Modell) ist wegen der hygroskopischen Eigenschaften desselben nicht angebracht. Die Mittelschneide ruht mit zwei Punkten in einem zylindrisch hohl geschliffenen Achatlager.[3] Die Lager (Gehänge) für die Endschneiden sind aus Platin. An der Mittelschneide ist, ebenfalls durch Federkraft, der Rahmen *V* aus dünnem Messingdraht für den Spiegel *S* befestigt; an den beiden Stellen, an welchen der Draht die Mittelschneide faßt, ist er geschlitzt, und die Schlitze sind über die Schneide geschoben. Der Ablesespiegel *S* wird in gleicher Weise durch die Schlitze σ, σ gehalten. Das Laufgewicht *P* dient zur Regulierung der Empfindlichkeit. Das Gewicht des Balkens nebst Zubehör betrug 0·43 *g*, das Gewicht eines Platingehänges 0·02 *g*.

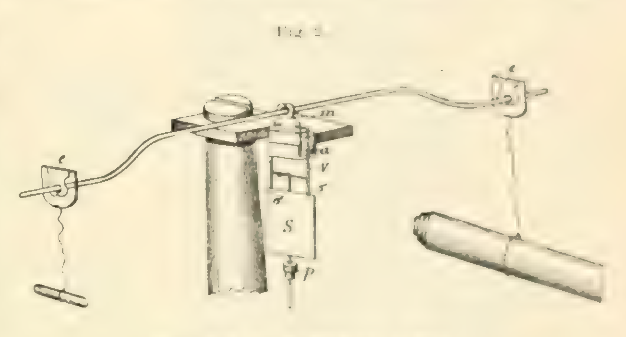


Fig. 2.
Zur Wage von *Warburg* und *Ihmori*.

Die massive Säule, die das Lager für die Mittelschneide trägt, ist mit einer Messingplatte verschraubt, die mittelst dreier Fußschrauben horizontal gestellt werden kann. Sie wird auf einen Luftpumpenteller gestellt, der selbst auf einer Mauerkonsole ruht. Die Ablesungen geschehen mit Skala und Fernrohr, wobei der Abstand zwischen Spiegel und Skala 272 *cm* betrug.

---

[1]) Annalen der Physik und Chemie. Neue Folge Bd. 27. S. 481 (1886) und daselbst Neue Folge Bd. 31. S. 1006 (1887).

[2]) Es ist zu beachten, daß derlei Röhrchen selbstverständlich keinen (oft kaum sichtbaren) Wasserbeschlag enthalten dürfen. Er destilliert von einer Stelle zur andern und ruft Veränderungen der Nullage hervor.

[3]) Im allgemeinen empfehlen sich zylindrische Lager für feinste Wagen nicht, da sie eine größere Veränderlichkeit der Nullage mit sich bringen.

Dieser Wage konnte bei einer Belastung von 0·5 *g* auf jeder Seite eine Empfindlichkeit von 200 Skalenteilen für ein Dezimilligramm erteilt werden, ohne daß irgend welche Trägheit oder Unsicherheit bemerkt wurde; nur müssen die Stahlschneiden von Zeit zu Zeit mit feinstem Schmirgel abgerieben werden. Für höhere Belastungen wurden keine guten Resultate erzielt.

Alle Versuche wurden im Vakuum angestellt.

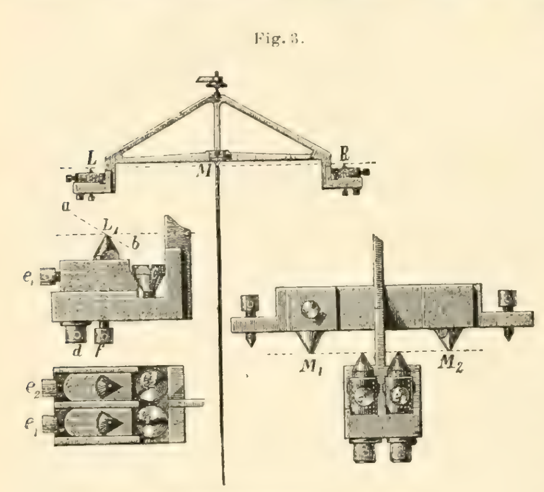
Die Wage war zu Versuchen gebaut worden, die die Wägung der Wasserhaut an Glas- und anderen Flächen zum Gegenstand hatten. Hierzu dienten u. a. kleine Ballons von etwa 0·4 *g* Gewicht und 2 *cm* Durchmesser.

Da es sich nur um ziemlich kleine Gewichtsänderungen handelte, für die die Proportionalität mit den Ausschlägen durch besondere Versuche bewiesen worden war, brauchten keine Gewichte benutzt zu werden. *Warburg* und *Ihmori* hatten nur die Ausschläge zu messen.

II. Die Spitzenwage von P. Stückrath.

Die Firma *P. Stückrath* (Friedenau b. Berlin) hat schon im Jahre 1879[1]) eine feine Wage gebaut, die zur Vergleichung der Massen sehr kleiner Gewichte bestimmt war, sich aber ohne Zweifel auch zu mikroanalytischen Zwecken verwenden ließe. Die Schneiden sind hier durch je zwei Spitzen ersetzt, Balken, Gehänge und Schalen sind aus Aluminium, die Spitzen und die darauf spielende ebene Pfanne aus Achat hergestellt. Das geringe Eigengewicht und die Anwendung der Spitzen neben sorgfältigster Justierung haben es ermöglicht, mit dieser Wage Resultate zu erhalten, wie sie wohl vordem noch nicht erlangt worden sind. Bei einer Schwingungsdauer von 15 Sekunden bewirkte eine Zulage von 0·01 *mg* für Belastungen von 100 *mg* oder weniger noch einen Ausschlag von 2 Skalenteilen, und die Gleichgewichtslagen aufeinanderfolgender Teilwägungen stimmten im Mittel bis auf 0·1 Skalenteil oder bis auf 0·5 γ miteinander überein. Der Gewichtswert kleiner Stücke konnte auf einer solchen Wage durch eine

Fig. 3.



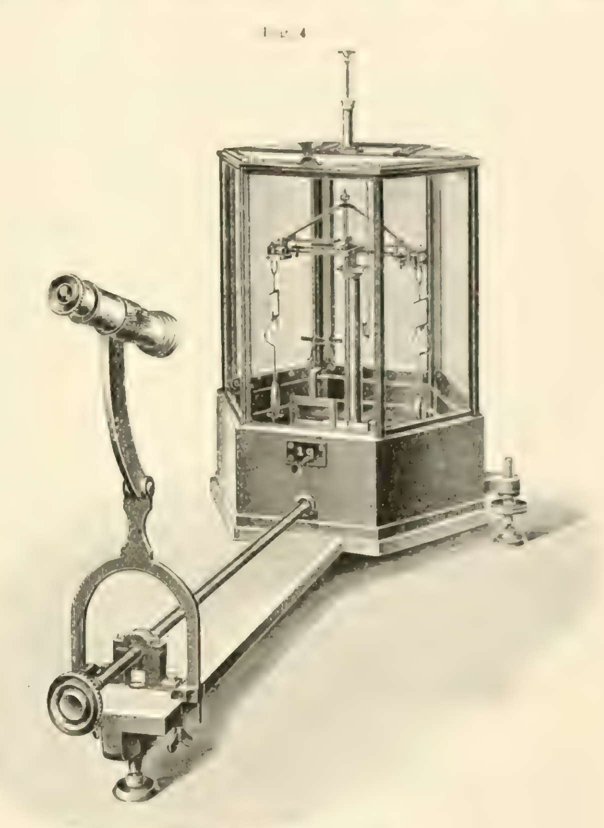
Zur Spitzenwage von *P. Stückrath.*

[1]) *L. Loewenherz,* Bericht über die wissenschaftlichen Instrumente auf der Berliner Gewerbeausstellung i. J. 1879. Berlin 1880. Springer.

gewöhnliche Doppelwägung mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,2 γ ermittelt werden.

Den Balken dieser Wage stellt Fig. 3 in $^1/_4$ einen Teil seiner Seitenansicht und die eine Endachse in $^1/_1$ der natürlichen Größe dar. Die beiden Spitzen M_1 und M_2 bilden die Mittelachse, die Spitzen L_1 und L_2 die eine, die Spitzen R_1 und R_2 die andere Endachse. Jede Spitze wird durch den Scheitelpunkt einer langgestreckten Ellipse gegeben, die einem Kegel angeschliffen ist (vgl. die Ellipse nach der Richtung *a b* auf dem Kegel L_1) und jeder dieser Kegel bildet den Kopf eines kurzen Prismas, von dem zwei Seiten eben sind, während die dritte Seite zylindrisch bearbeitet ist.

Fig. 4.



Spitzenwage von P. Stückrath.

Die beiden Mittelachsenspitzen M_1 und M_2 sitzen fest in einem Querstück des Balkens und werden durch je eine Schraube gehalten. Jede der vier Endachsenspitzen ist dagegen für sich horizontal und vertikal verschiebbar. Zu diesem Behufe ist jedes einzelne Spitzenprisma in eine besondere, bewegliche Kulisse eingesetzt und wird durch eine gegen die zylindrische Prismenseite wirkende Schraube *c* daran festgeklemmt. Die Kulisse kann mit Hilfe des kegelförmigen Kopfes einer zweiten Schraube *e* parallel zur Vorderfläche des Balkens an einer Schlittenbahn verschoben und durch die Schraube *d* festgestellt werden. Auf das eben abgeschliffene Ende einer vierten Schraube *f*, die durch den Balken hindurchreicht, stützt sich endlich die ebene Grundfläche des Spitzenprismas, das mit Hilfe dieser Schraube gehoben und gesenkt werden kann. Durch Verschiebung der Kulisse kann die Verstellung jeder Spitze in der

Horizontalen, also insbesondere auch die Justierung der Gleicharmigkeit des Balkens bewirkt werden.

Das Vertauschen der Gewichte ist bei geschlossenem Wagkasten möglich; die hierzu erforderliche einfache Einrichtung kann aus Fig. 4 entnommen werden. Für unsere Zwecke würde es sich vorwiegend um das einseitige Auf- und Ablegen der Gewichte bei geschlossenem Gehäuse handeln, wozu die von *Arzberger*[1]) erfundene Einrichtung zweckmäßig ist, die von verschiedenen Wagenfabrikanten hergestellt wird: In die Kastenwand sind zwei Kugelbacken eingelassen, in denen eine Kugel spielt, durch die die Pinzette in ihrer Längsrichtung verschiebbar hindurchgeht. Die beiden federnden Arme der Pinzette sind gewöhnlich geschlossen, durch das von außen her zu bewirkende Vorschieben eines vorn zugespitzten Stabes können sie geöffnet werden. — Es versteht sich, daß das Instrument sehr sorgfältig behandelt werden muß.

Weitere Einzelheiten sind aus der Gesamtansicht Fig. 4 zu entnehmen, die einer später ausgeführten Konstruktion entspricht.[2]) Für chemische Zwecke könnte die Wage noch mancherlei weitere Abänderungen erfahren. Man müßte namentlich, worauf teilweise schon *Felgentraeger* hinwies[3]), größere Bügelschalen und eine Reiterverschiebung anbringen und für solche Zwecke einen Reiter von 0·5 *mg* benutzen. Über die Leistungsfähigkeit des Instrumentes gibt das folgende Beispiel eine Vorstellung, welches *Scheel*[4]) anführt: „Es handle sich um die Vergleichung von vier Massenstücken von nominell je 1 *g*; sie mögen mit A, B, C, D bezeichnet werden. Dann sind sechs Wägungen möglich; dieselben hatten folgende Resultate ergeben:

	Beobachtet γ	Berechnet γ	B—R in 0·1 γ
A—B	— 8·9	— 9·1	+ 2
A—C	— 12·9	— 12·3	— 6
A—D	— 10·7	— 11·0	+ 3
B—C	2·5	— 3·2	+ 7
B—D	— 2·5	1·9	— 6
C—D	+ 1·5	+ 1·3	+ 2

Diese Ergebnisse trage man in ein quadratisches Schema ein, vertikal und horizontal mit den Eingängen A, B, C, D derart, daß eine am Kopf einer vertikalen Spalte stehenden Masse gleich einer am Kopf einer horizontalen Spalte stehende Masse ist, vermehrt um die im Schnitt beider Spalten stehende Zahl. Das Schema zeigt in der Diagonale lauter Nullen, da jede Masse sich selbst gleich ist; symmetrisch zu dieser Diagonale kehren dieselben Zahlen mit umgekehrten Zeichen wieder.

[1]) *Dinglers* Journ. **219**, S. 406. *Felgentraeger,* Theorie usw. S. 181.

[2]) Nach *Scheel,* Metronomie, S. 93.

[3]) Theorie usw. S. 227.

[4]) Metronomie, S. 102.

Einheit: 0·0001 *mg* = 0·1 γ

	A	B	C	D
A	± 0	+ 89	+ 129	+ 107
B	− 89	± 0	+ 25	+ 25
C	− 129	− 25	± 0	− 15
D	− 107	− 25	+ 15	± 0
Σ	− 325	+ 39	+ 169	+ 117
$^1/_4$ Σ	− 81	+ 10	+ 42	+ 29

Addiert man die Vertikalspalten und dividiert man die Summe durch 4, so erhält man die Differenz der am Kopfe der Spalte stehenden Masse und dem Mittel aller übrigen Massen. Bezeichnet man also

$$^1/_4 (A + B + C + D) = M,$$

so erhält man als direktes Resultat der Ausgleichung:

$$A = M - 8·1 \gamma$$
$$B = M + 1·0 \gamma$$
$$C = M + 4·2 \gamma$$
$$D = M + 2·9 \gamma$$

Diese Werte führen wir in die Tabelle der Beobachtungen unter der Überschrift „Berechnet" ein und bilden Beobachtung minus Rechnung = B − R. Wie man sieht, bleiben die Beobachtungsfehler wesentlich unter ± 1 γ; der wahrscheinliche Fehler einer Wägung berechnet sich zu ± 0·6 γ, der wahrscheinliche Fehler jeder Korrektion zu ± 0·2 γ. Diese wahrscheinlichen Fehler hätten durch Häufung der Beobachtungen noch etwas herabgedrückt werden können."[1])

III. Wagen nach dem Typus der Instrumente von Bertram D. Steele und Kerr Grant.

Die Wagen nach dem Typus der Wagen von *Steele* und *Grant* sind durch zwei Merkmale ausgezeichnet.

Erstens ist der Balken ganz aus Quarzglas verfertigt. Die Gründe für die Wahl dieses Materials sind weiter unten angeführt.

Zweitens geschieht die Wägung nicht bloß mittelst passender Quarz-Gewichte, sondern durch Veränderung des Luftdruckes im Gehäuse.

Der Balken spielt entweder auf Schneiden oder er ist an feinen Quarzfäden aufgehängt. Ersteres gilt für die Wagen von *Steele* und *Grant*, von *Gray* und *Ramsay* und von *Aston*, letzteres für die Wage von *Pettersson*.

Diese Wagen sind bisher nicht im Handel zu beziehen. Sir *W. Ramsay* rät[2]), sie selbst herzustellen, nur auf diese Weise lerne man ihre Eigentümlichkeiten genügend kennen.

[1]) Die Wage kostete etwa 350 M.

[2]) Privatmitteilung.

1. Die Wagen von Steele und Grant.[1])

a) Allgemeines, Gehäuse.

Steele und *Grant* hatten an der *Nernst*-Wage Veränderungen der Ruhelage beobachtet, welche Veränderungen der wechselnden Torsion des Quarzfadens zugeschrieben wurden. Infolgedessen konnte die absolute Genauigkeit nicht unter ein Mikrogramm gebracht werden. (Über die damit nicht ganz übereinstimmenden Erfahrungen von mir folgt S. 96 das Nähere; daselbst ist auch der mutmaßliche Grund für die nicht zufriedenstellenden Resultate von *Steele* und *Grant* angegeben. Auch die hervorragenden Leistungen der *Pettersson*-Wage beweisen, daß man unter Umständen mit dem aufgehängten Balken einwandfreie Resultate gewinnen kann.) Die genannten Autoren verfertigten sich deshalb eine auf Schneiden spielende Wage, bei der die große Empfindlichkeit vor allem durch ein möglichst geringes Gewicht des schwingenden Systems erreicht wurde. An Stelle der Schneiden wurden anfangs rundgeschmolzene Spitzen versucht, doch haben sie gleich dem Quarzfaden nicht befriedigt.

Steele und *Grant* führten zwei Typen von Mikrowagen aus.

Typ A war zum Messen kleiner Gewichtsänderungen bestimmt. Die absolute Genauigkeit des Instruments betrug 5×10^{-6} *mg*.

Typ B diente zu Bestimmungen des absoluten Gewichts von Massen, die gewöhnlich ein Dezigramm nicht überstiegen. Genauigkeit 10^{-4} *mg*.

Beide Wagen besitzen ein fast identisches Gehäuse, das zuerst beschrieben werden soll. Zur näheren Erläuterung dienen die Figuren 5, 6 und 7, die die Wagen in Vorderansicht, Seitenansicht und Grundrißdurchschnitten zeigen.

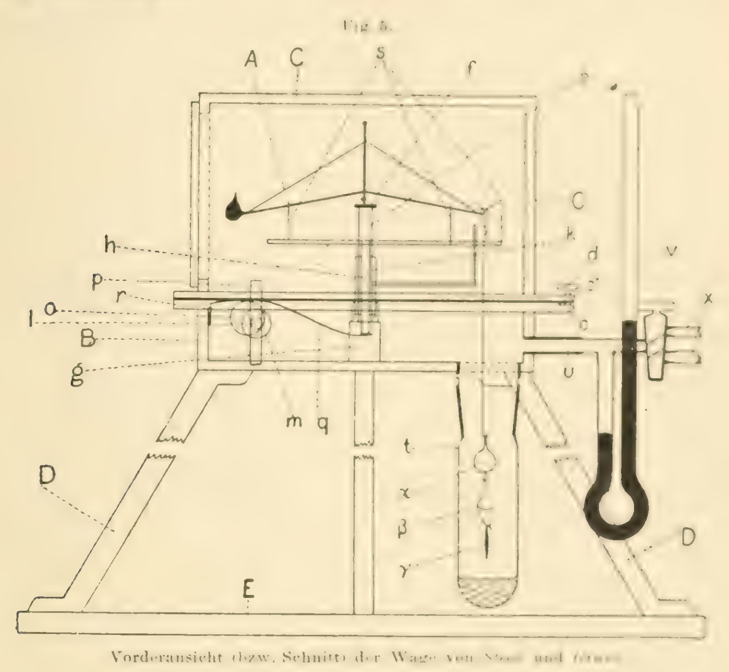
Das **Gehäuse** ist aus Messing verfertigt und so klein als möglich, damit sich die Temperaturdifferenzen rasch ausgleichen. Die Wände haben eine Dicke von ca. 3 *mm* ($^1/_8$ Zoll), sie sind, um Undurchlässigkeit zu sichern, innen und außen sorgfältig verzinnt. Das Gehäuse besteht aus zwei Teilen: dem kastenartigen Unterteil *B* und dem Oberteil *C*. Die Abmessungen betragen im Innern: 12 *cm* Länge, 9·5 *cm* Höhe und 6 *cm* Breite. Unter- und Oberteil sind mit einem 1·5 *cm* breiten, sorgfältig eben geschliffenen Rand versehen, so daß sie luftdicht aufeinanderpassen. Um die beiden Teile trennen zu können, ohne das Instrument zu erschüttern, ist eine Schraube *d* vorhanden, deren Anbringung sich in allen ähnlichen Fällen empfiehlt.

Ein Fenster von 4×5 *cm* Öffnung ist mittelst einer guten Spiegelscheibe verschlossen, es bildet die linke Wand des Oberteils. Drei Messingfüße *D* tragen das Gehäuse, sie sind mit Stellschrauben versehen, die in der Figur weggelassen wurden. Die Mittelschneide des Balkens ruht auf der horizontalen, sehr gut geschliffenen und polierten Quarzplatte *f*, die vom Pfeiler *b* getragen wird, auf dem sie festgekittet ist. Der Pfeiler selbst ist in den Block *g* des Unterteils hineingeschraubt.

[1]) Proceedings of the Royal Society of London A. 82, 580 (1909).

Die Arretierung des Balkens erfolgt mittelst eines Messing-T-Stückes, dessen aufrechter Arm *h* durch eine an der Stange *k* angebrachte Ausnehmung hindurchgeht.

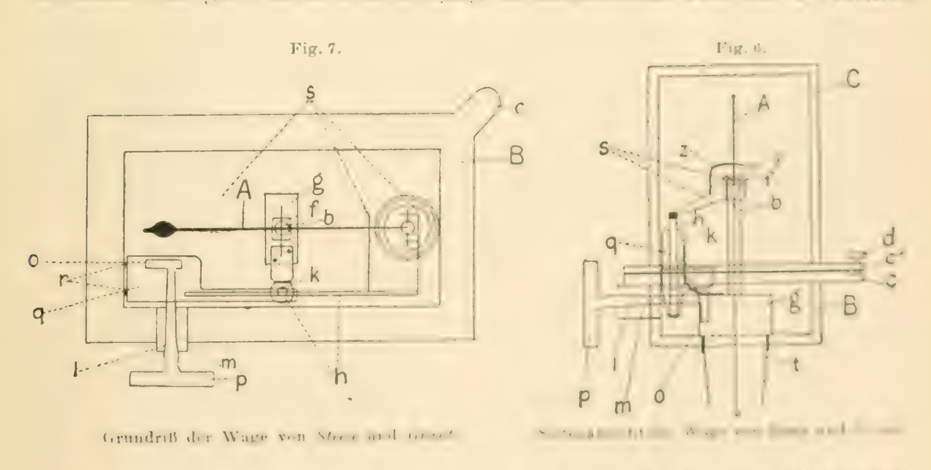
Fig. 5.



Vorderansicht (bzw. Schnitt) der Wage von *Steele* und *Grant*.

Ein weiteres L-förmiges Messingdrahtstück ist an *k* befestigt; sein vertikaler Teil geht durch eine Öffnung im horizontalen Teil des T-Stückes,

Fig. 7. Fig. 6.



Grundriß der Wage von *Steele* und *Grant*.

[illegible]

so daß letzteres geführt wird und sich doch bequem auf- und abbewegen kann. Ein Exzenter *o* am Ende der Achse *l* besorgt diese Hebung und Senkung in einfacher Weise. Die Achse *l* ist von konischer Gestalt und

sorgfältig in die betreffende Öffnung des Gehäuses eingeschliffen. Am äußeren Ende der Achse ist ein Vulkanitgriff befestigt. — Der Exzenter *o* wirkt auf den Hebel *q*; dieser ist links (bei *r*) mit dem Gehäuse-Unterteil verbunden, durch das rechte Ende wird andrerseits die Arretierungsvorrichtung in leicht ersichtlicher Weise betätigt. Der Balken wird von feinen Quarzgabeln *s* gefaßt, die auf dem Messing-T-Stück sitzen und so angeordnet sind, daß sie den Balken im gehobenen Zustand wohl stützen, aber nicht von seiner Unterlage abheben.

Im Unterteil befindet sich noch eine Öffnung von 2·3 *cm* Durchmesser, in die der Glasschliff *t* eingekittet ist. Bei der Wage vom Typ B hängen die Teile z. B. γ in den Zylinder hinein; entfernt man ihn, so wird das Schälchen β zugänglich. Am Boden des Zylinderchens befindet sich Chlorkalzium oder sonst ein passendes Trockenmittel. Das Rohr *u* vermittelt die Verbindung mit dem Manometer *v* und mit dem Hahnrohr *x*, durch das man das Gehäuse entweder mittelst der (Geryk-)Pumpe evakuieren oder wieder mit (filtrierter) Luft füllen kann. Die Ablesung des Manometers soll auf 0·1 *mm* genau geschehen und wird mittelst eines Kathetometers besorgt. Ein (nicht gezeichnetes) Thermometer zeigt die Temperatur im Gehäuse an.

Als Kitt hat sich eine Mischung von 95 Teilen Schellack mit 5 Teilen Nelkenöl bewährt. Ein Vakuum von z. B. 0·41 *cm* blieb durch 16 Stunden unverändert.

Die Stellschrauben der Füße des Gehäuses stehen auf Glasplatten und diese auf Gummistöpseln von 50 *mm* Durchmesser und 25 *mm* Höhe. Dadurch werden zufällige Erschütterungen hintangehalten.

Eine Zunge besitzt der Balken nicht. Ihre Stelle vertritt ein Hohlspiegel, der das Bild eines Nernstfadens auf eine Skala wirft. Da beim empfindlichen Modell (Typ A) bei Drucken von mehr als 2 *cm* Quecksilber die Wärmestrahlen der Lichtquelle beträchtliche Störungen hervorrufen, ist die Nernstlampe von einem Metallgehäuse umgeben, das nur eine kleine Öffnung frei läßt. Auch eine Glasküvette mit Alaunlösung[1]) wurde eingeschaltet. Endlich wurde die Lichtquelle niemals länger als unumgänglich notwendig wirken gelassen, sondern für gewöhnlich mittelst eines doppelten Asbestschirms abgeblendet. Eine einfache Rollenvorrichtung ermöglichte das rasche Heben und Senken desselben.

b) Mikrowage A, Genauigkeit 5×10^{-6} *mg*.

Der Balken ist aus Quarzstängelchen von den unten angegebenen Dimensionen zusammengeschmolzen. Dieses Material bietet eine Reihe von Vorteilen, nämlich:

---

[1]) Ich möchte hier darauf aufmerksam machen, daß Alaunlösungen zum Zweck der Absorption von Wärmestrahlen nicht verwendet werden sollen, da sie kaum wirksamer als Wasser sind. Man benütze $^1/_2$%ige Kupfervitriol- oder konzentrierte Eisenvitriollösung. Vgl. *R. Zsigmondy*, Ann. d. Phys. 285, 531 (1893) und Druckschrift „Mikro 239" von *Carl Zeiß*, Jena. S. 12/13 (eingeklebtes Blatt).

1. Es ist chemisch unter den hier bestehenden Bedingungen unangreifbar, okkludiert keine Gase und ist nur schwach hygroskopisch.

2. Es ist sehr leicht, namentlich viel leichter als alle Metalle, Aluminium ausgenommen.

3. Die Festigkeit des Quarzes ist eine bedeutende, und die Elastizitätsverhältnisse sind außerordentlich günstige.

4. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist sehr klein, daher rufen Temperaturschwankungen nur äußerst kleine Deformationen, bzw. Empfindlichkeits- und Nullpunktsschwankungen hervor.

5. Der Quarz kann leicht und billig im homogenen und reinen Zustand erhalten werden; namentlich die erstere Eigenschaft ist wesentlich, wie unten gezeigt werden wird.

6. Der Quarz ist bequem in der Knallgasflamme zu behandeln; man kann ihn wie gewöhnliches Glas ziehen und schweißen.

7. Der aus Quarz gefertigte Balken kann in vollkommenster Weise gereinigt werden.

Nachteile des Materials sind sein geringes Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität. Die erstgenannte Eigenschaft haben *Steele* und *Grant* nicht unangenehm empfunden; um den Folgen der letzteren zu begegnen, haben die Autoren ein wenig Uranoxyd ins Gehäuse gebracht. Dadurch wird die Luft leitend, und störende Ladungen können sich nicht ansammeln.

Die Form des Balkens ist die eines „doppelten Dreiecks". Sie sichert die notwendige Starrheit und ermöglicht eine entsprechende Schwerpunktslage. Die Schneide, auf der der Balken ruht, ist an ein Quarzstäbchen von 0·6 *mm* Durchmesser und 2 *mm* Länge geschliffen, dessen unteres Ende man zu einem Kügelchen von 1 *mm* Durchmesser geformt hat. Also ist die Schneide selbst bloß 1 *mm* lang. Der Winkel der Ebenen beträgt etwa 90°; die Schneide muß so sorgfältig geschliffen sein, daß man an der Kante bei mikroskopischer Betrachtung keine Unregelmäßigkeit wahrnehmen kann.

Da *Steele* und *Grant* keine nähere Angabe über die notwendige Vergrößerung machen, sei hier eingeschaltet, daß *Felgentraeger*[1] zur Prüfung einer Schneide von *W. H. F. Kuhlmann* Objektiv E und Okular 4 von *Zeiß*, d. i. 600fache Vergrößerung anwandte. Bei Objektiven von geringerer Apertur stören die Beugungsbilder. Es empfiehlt sich, Beleuchtung von unten zu benutzen.

Das Schleifen der Schneiden[2] geschieht unter Zuhilfenahme eines kleinen Halters (einer Fassung), den man aus einem rechteckigen, harten Stahlblech von 2 × 1 *cm* Größe verfertigt, in dessen Mitte man senkrecht ein quadratisches Messingblech von 1 *cm* Seitenlänge und 2 *mm* Dicke hochkantig annietet. In den oberen Teil des Messingblechs sind Löcher

---

[1] Theorie usw. S. 81.

[2] Vgl. auch daselbst S. 80.

gebohrt, in die man die zu schleifenden Quarzstücke einkittet, und zwar natürlich so, daß die zu schleifenden Stellen aus dem Loch herausragen. Das Schleifen selbst geschieht auf einer Glasplatte unter Zuhilfenahme von feinem Schmirgel oder Carborundum. Man bewegt den Halter so, daß er auf der kurzen Kante der Stahlbasis und auf dem zu schleifenden Quarzstäbchen ruht, und übt nur einen schwachen Druck aus. Auch wird der Halter öfter gewendet, so daß beide Schliffflächen zustande kommen, d. h. daß die Schneide die notwendige Meißelform erhält. Ist dies erreicht, so wird feineres Schleifmaterial genommen, schließlich befestigt man noch ein Stahlblech von 2·5 × 1 *cm* auf dem Rücken des ersten, welches Stahlblech natürlich um $2^1/_2$ *mm* über die kurzen Kanten vorragt. Indem man den so veränderten Halter benutzt, erhält die eigentliche Schneide eine Kante von etwas größerem Winkel. Zum Schluß benutzt man kein Schleifmittel mehr, sondern benetzt das Stück nur mit etwas Wasser und Glyzerin, auch verwendet man eine sehr fein geschliffene Glasplatte als Unterlage und übt nur einen sehr sanften Druck aus. Drei Schneiden können innerhalb einer Stunde geschliffen werden.

Der Spiegel *y* (Fig. 6), der die Ablesung vermittelte, war gleichfalls aus Quarzglas verfertigt und mit dem Balkensystem verschmolzen. Er besaß 4 *mm* Durchmesser und 25 *cm* Brennweite. Ihn mit Schellack an den Balken zu kleben, ist nicht angängig, da sich in diesem Fall (offenbar wegen der Hygroskopizität dieses Harzes) Schwankungen der Nullage einstellen. Dem Spiegel gegenüber, d. h. auf der anderen Seite des Balkens befindet sich auch noch ein Quarzstängelchen; es hat den doppelten Zweck, gegen den Spiegel ein Gegengewicht zu bilden und die Lage des Balkenschwerpunkts verändern zu können. Am linken Ende des Balkens befindet sich gleichfalls ein Gegengewicht, das mit ihm verschmolzen ist. Man kann es schwerer machen, indem man Quarzstückchen anschmilzt und kann sein Gewicht verringern, indem man es kürzere oder längere Zeit in die Knallgasflamme hält, wo sich der Quarz verflüchtigt. Auf diese Weise ist eine sehr feine Justierung möglich. Zur Reinigung wird der fertige Balken zehn Minuten lang mit Königswasser erwärmt und hierauf mit kochendem Wasser gewaschen, das man öfter erneuert. Ein unreiner Balken gibt natürlich schlechte Resultate. Zum Schlusse setzt man den Balken zwölf Stunden lang einer Temperatur von 200° C aus, wodurch sich etwa vorhandene innere Spannungen ausgleichen. Auch diese Maßregel darf nicht unterlassen werden.

c) Theorie von Auswertung und Wägung.

Bei den früher benutzten Wagen, deren Genauigkeit geringer war als 10^{-4} *mg*, konnten Reiter aus Quarz verwendet werden. Der Herstellung und Handhabung kleinerer Gewichte stellen sich aber unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Sie wurden durch Einführung einer neuen Wägemethode bewältigt, welche es gestattet, Massen von $\frac{1}{100}$ *mg* mit einer Ge-

nauigkeit von $\frac{1}{500}$ ihres Wertes festzustellen, während Gewichtsänderungen bis auf $\frac{1}{250.000}$ *mg* ermittelt werden konnten. Und diese neue Methode ist ebenso bequem und schnell als genau, so daß sie die älteren Methoden, die bei Präzisionswägungen angewandt wurden, in jeder Hinsicht übertrifft.

Die erste und wichtigste Bedingung für eine erfolgreiche Anwendung der Methode ist eine weitgehende Homogenität des Balkenmaterials, da die Nullage nur unter dieser Voraussetzung eine konstante sein kann. Nennen wir l und l_1 die Länge, v und v_1 die Volumina der beiden Arme des Balkens und e die Dichte des Balkenmaterials, ferner σ die Dichte des Mittels (der Luft im Gehäuse), in dem sich der Balken befindet, dann besteht für das Gleichgewicht die Bedingung

$$v \cdot (e - \sigma) \cdot l = v_1 \cdot (e - \sigma) \cdot l_1$$

oder

$$v \cdot l = v_1 \cdot l_1,$$

d. h. die Gleichgewichtslage ist unabhängig von e und σ, den Dichten von Balken und Luft.

Die Methode der Gewichtsbestimmung besteht nun darin, daß wir auf der einen Seite des Balkens eine hohle Quarzkugel (z in Fig. 50) anbringen, deren Inhalt eine genau bekannte Luftmenge bildet. Ist diese Quarzkugel mit Luft von derselben Temperatur und demselben Druck, wie sie im Gehäuse herrschen, gefüllt, so wird das Gewicht dieser Luftmenge nach dem Archimedischen Prinzip gleich Null sein. Ist dagegen die Dichte der Luft im Gehäuse eine geringere, so muß die Kugel ein positives Gewicht zeigen. Bedeutet v das Innenvolumen der Kugel, die bei dem Druck P_1 und der Temperatur T_1 zugeschmolzen wurde, dann ist das Gewicht der Luft in der Kugel

$$v \cdot \sigma_0 \cdot \frac{T_0}{P_0} \cdot \frac{P_1}{T_1},$$

wenn σ_0 die Dichte darstellt, die bei Normalbedingungen, d. h. bei T_0 und P_0, gemessen wurde. Wird ferner die Kugel bei P_2 und T_2 in die Luft gesenkt, so wird ihr tatsächliches Gewicht durch den Ausdruck

$$v \cdot \sigma_0 \cdot \frac{T_0}{P_0} \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)$$

gegeben sein. Werden in einem dritten Fall Temperatur und Druck im Gehäuse zu T_3 und P_3 gemessen, so ist das tatsächliche Gewicht dementsprechend

$$v \cdot \sigma_0 \cdot \frac{T_0}{P_0} \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_3}{T_3}\right),$$

so daß die tatsächliche Änderung des Gewichts

$$v \cdot \sigma_0 \cdot \frac{T_0}{P_0}\left(\frac{P_2}{T_2} - \frac{P_3}{T_3}\right)$$

beträgt. Natürlich vereinfacht sich der Ausdruck bei konstanter Temperatur zu

$$v \cdot \sigma_0 \cdot \frac{T_0}{P_0} \cdot \frac{P_2 - P_3}{T_3}.$$

Ist die Wage so eingestellt, daß die Lage des Nullpunktes auf der Skala mit P_2 und T_2 übereinstimmt, und wird eine kleine Substanzmenge auf die Wagschale β gelegt, so ist das Gewicht der Substanz in dem tatsächlichen Gewicht der Kugel gegeben. In einem bestimmten Fall war bei dem Instrument vom Typ A das Innenvolumen der Quarzkugel — durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt — 0·0085 *cm*³. Da sie bei 23° C und 759 *mm* Barometerstand verschlossen wurde, betrug das Gewicht der eingeschlossenen Luft 0·01012 *mg.* Dieses ist zugleich der größte Wert, den das tatsächliche Gewicht der Kugel erreichen kann.

Eine Veränderung des Druckes um 1 *mm* im Gehäuse entspricht einer Gewichtsänderung von

$$0{\cdot}01012 : 759 = 1{\cdot}3 \times 10^{-5}\, mg.$$

und eine Veränderung der Temperatur um 1° C entspricht bei 20 *mm* Druck einer Veränderung von weniger als 10^{-6} *mg.* Kleine Temperaturschwankungen sind daher unterhalb 50 *mm* ohne Belang. Ebenso können die Veränderungen vernachlässigt werden, die das Volumen der Quarzkugel infolge der verschiedenen Drucke erleidet.

Das Manometer wird, wie schon angegeben, auf 0·1 *mm* genau abgelesen. Konstante Nullage vorausgesetzt, ergibt sich also eine Genauigkeit der Bestimmungen auf

$$1{\cdot}3 \times 10^{-6}\, mg.$$

Da der Quarz leider niemals frei von Blasen ist, konnte die notwendige Homogenität des Balkens nur so erreicht werden, daß man alle Teile aus einer und derselben ausgesuchten größeren Quarzstange herstellte. Daß das so gewonnene Material einwandfrei war, geht aus der Tatsache hervor, daß bei Druckschwankungen von 5 *mm* bis 8 *cm* bei 36 Ablesungen eine Konstanz auf einen Skalenstrich erzielt wurde.

Die Konstanten des Instrumentes waren:

Totalgewicht des Balkens nebst Spiegel, Kugel und Gegengewicht . . .	0·177 *g*
Länge eines Balkenarms	5·1 *cm*
Volumen der Kugel	0·00865 *cm*³
Dauer einer vollständigen Schwingung	35 Sek.

Die Empfindlichkeit und Genauigkeit des Instruments wird noch durch folgende Tabelle bewiesen, bei der in der dritten Reihe die Werte unter der Voraussetzung berechnet wurden, daß die Ausschlagsänderung der Druckänderung proportional sei.

Druck in *mm* Quecksilber	Ausschlag in *mm*	
	beobachtet	berechnet
4·3	631	(631)
4·5	632	632
5·6	638	636
5·7	637	636
6·4	639	638
6·6	640	639
7·0	642	642
9·8	650	650
12·2	658	658
15·2	668	668
15·7	670	670
17·4	674	676
22·5	694	693
28·7	715	(715)
35·8	738	736

Die einem Skalenteil korrespondierende Abweichung beträgt

$$3·82 \times 10^{-9}\,g,$$

d. h. weniger als $\frac{1}{250.000}$ *mg.*

Da die Ruhelage, wie *Steele* und *Grant* gefunden haben, sich mit der Zeit nicht verändert, können Gewichtsvariationen, die den genannten Betrag übersteigen, nachgewiesen werden.

d) Mikrowage *B*, Genauigkeit 10^{-4} *mg.*

Das Modell *B* ist gleichfalls ganz aus Quarzglas hergestellt, auch ist die Form des Balkens dieselbe, nur ist er etwas kräftiger gehalten; die 1 *mm* lange Mittelschneide ist durch ein Paar Schneiden ersetzt, die sich in einer Entfernung von einem Zentimeter voneinander vor und hinter dem Balken befinden. Das System $\alpha\beta\gamma$ (Fig. 5) ist gleichwie beim empfindlichen Modell mittelst eines feinen Quarzfadens an das eine Balkenende angeschmolzen. Wie dies zu bewerkstelligen ist, findet man bei der verfeinerten Nernstwage S. 104 angegeben. Für geringere Empfindlichkeit ist auch eine am Balken angesetzte Spitze geeignet, auf die ein ebenes Quarzplättchen als oberster Gehängeteil (wie bei der gewöhnlichen feinen Analysenwage) ruht, eine Anordnung, die bis zu $\frac{1}{1000}$ *mg* brauchbar ist. Diese Arten der Aufhängung entheben den Verfertiger der Wage von der Schwierigkeit, die das Parallelstellen der Schneiden mit sich bringt. Der Umstand, daß der Balken bei der Verbindung der Schale mittelst eines Quarzfadens eine etwas veränderliche Länge besitzt, kommt deshalb nicht in Betracht, weil Gewicht und Wagegut an demselben Haken hängen.

Bezüglich der Wägung sei noch folgendes bemerkt:

a) Wenn das Gewicht des Wägegutes das der Luft nicht übersteigt, die in der Quarzkugel z eingeschlossen ist, so wird die leere Schale durch Einstellung des erforderlichen Drucks austariert, hierauf wird das Wägegut auf die Schale gebracht und der Druck solange verändert, bis die Wage auf denselben Punkt einspielt. Ist w das Totalgewicht der Luft, die bei dem Druck P eingefüllt wurde, und ist P^1 die Druckdifferenz, durch die sich die beiden eben erwähnten Wägungen unterscheiden, so beträgt das Gewicht des Wägegutes

$$\frac{w \cdot P^1}{P}.$$

b) Wenn das Gewicht des Wägegutes größer ist als das Gewicht w der öfter erwähnten Vergleichsluftmenge, so muß man sich eine Anzahl Gewichte herstellen, die sämtlich leichter als w sind. Das Weitere ergibt sich von selbst.

Bemerkt sei noch, daß es vorteilhafter erscheint, den wirklichen Ruhepunkt zu bestimmen, als Schwingungen zu beobachten, da die Wagen ziemlich schnell zur Ruhe kommen, z. B. innerhalb von fünf bis zehn Minuten.

Die Konstanten des Instruments *B* waren:

Gesamtgewicht des Balkens . . .	0·93 *g*
Kugelvolumen	0·422 cm^3
Gewicht der Luft	$5{\cdot}04 \times 10^{-4}$ *g*
Schwingungsdauer	13·5 Sekunden.

Auch bei diesem Modell war die Konstanz der Ruhelage eine hervorragende.

Eine Druckänderung um 3·3 *mm* hatte eine Änderung der Ruhelage um 9 Teilstriche zur Folge; danach entspricht ein Teilstrich einem Gewichte von

$$2{\cdot}43 \times 10^{-4} \text{ oder weniger als } \frac{1}{4000} \, mg.$$

2. Die „Nitonwage" von R. Whytlaw Gray und Sir W. Ramsay.

Die Nitonwage unterscheidet sich nur wenig von dem im vorigen Kapitel besprochenen Instrumente A. Wir entnehmen der bezüglichen Abhandlung [1]) folgendes: Die Zusammensetzung des Balkens aus den dünnen Quarzstäbchen besorgten die Autoren, indem sie die Stäbchen auf einem Graphitblock sorgfältig aneinanderlegten und hierauf die zusammenstoßenden Enden mit der Knallgasflamme verschmolzen. [2]) Man erreicht es auf diese Weise leicht, daß der Balken symmetrisch ist und daß seine Teile in einer Ebene liegen. Ferner müssen natürlich die Schneiden senk-

[1]) Proc. Roy. Soc. London, Vol. 84 A, p. 536 (1911).

[2]) Vgl. die Herstellung des *Donau*schen Balkens auf S. 97.

recht auf dieser Ebene stehen. Dies wurde mit Hilfe eines an die Schneiden befestigten Führungsstäbchens aus Quarz bewerkstelligt. Beim Abschmelzen dieses Führungsstäbchens ließen *Gray* und *Ramsay* ein wenige Millimeter langes Stückchen stehen, an das der platinierte Quarzspiegel angeschmolzen wurde, der infolge dieser günstigen Lage bei den Schwingungen des Balkens seinen Stand nur wenig veränderte. Auch beim Anschmelzen des feinen Quarzfadens an das Ende des Balkens wurde ein Fortschritt erzielt. — Während ferner *Steele* und *Grant* die kleinen Gewichtsänderungen, um deren Nachweis es sich beim Typ A besonders handelt (vgl. die Tabelle auf S. 73), aus den Ausschlägen der Wage entnahmen, benutzten *Gray* und *Ramsay* eine Nullmethode, bei der der Balken durch Änderung des Drucks im Wagegehäuse immer genau auf denselben Stand zurückgebracht wird. Es ist einleuchtend, daß sich auf diese Weise eine Reihe von Fehlern ausschalten, z. B. die, welche auf die elastische Nachwirkung des Quarzfadens zurückgeführt werden müssen, oder die, welche mit der Empfindlichkeitsänderung infolge verschiedener Balkenlage zusammenhängen.

Die Wage wurde auf einem Steinsockel in einem gleichmäßig temperierten Kellerraum aufgestellt, auch wurde das Messinggehäuse noch mit einem großen Kasten aus dicken Zinkplatten umgeben; dadurch ließen sich einerseits Temperaturschwankungen und andrerseits Erschütterungen ziemlich vollkommen fernhalten. Die zur Ablesung dienende Nernstlampe stand in einer Entfernung von drei Metern, auch wurde der Spiegel, wie schon bei *Steele* und *Grant* angegeben, nur während der Ablesung beleuchtet.

Die Kugel, die die als Gewichtseinheit dienende Luftmenge enthielt, hatte einen Inhalt von 22·2 mm^3, die eingeschlossene Luft wog 27000 *μmg*. Eine Druckänderung von $^1/_{10}$ *mm*, die ja mittelst des Kathetometers leicht abgelesen werden kann, entspricht darnach einem Gewicht von 3·55 *μmg*.

Die Mittelschneide der Wage hatte nur eine Länge von 0·3—0·4 *mm*, der Winkel war etwa 90°. Die Herstellung der Schneide, eine sehr heikle Arbeit, wurde von der Firma Adam Hilger, Ltd.[1] besorgt. Es konnte eine Genauigkeit von etwa 2 Millionstel Milligramm erreicht werden; der Nullpunkt blieb tagelang konstant, auch stellte er sich z. B. immer wieder ein, wenn die oben genannte Quarzkugel entfernt und wieder eingehängt wurde.

Zur Kontrolle des mehrfach erwähnten Gewichtes der Luft in der Kugel wurde ein Stückchen Aluminiumdraht benützt. Eine größere Drahtmenge wurde auf einer guten Analysenwage gewogen, dann ein Stückchen von 2 *mm* abgeschnitten, dessen Dimensionen man unter dem Mikroskop feststellte. Das auf solche Weise ermittelte Gewicht stimmte mit dem auf der Wage bestimmten auf ein Prozent überein.

Das vorbeschriebene Instrument diente zur Ermittlung des spezifischen Gewichtes der Radiumemanation „Niton". Eine beiläufige Vor-

[1]) London NW. 75 a, Camden Road.

stellung von den angewandten Mengen und von der erreichbaren Genauigkeit mag die Tatsache geben, daß das Atomgewicht des Nitons in fünf Versuchen zu

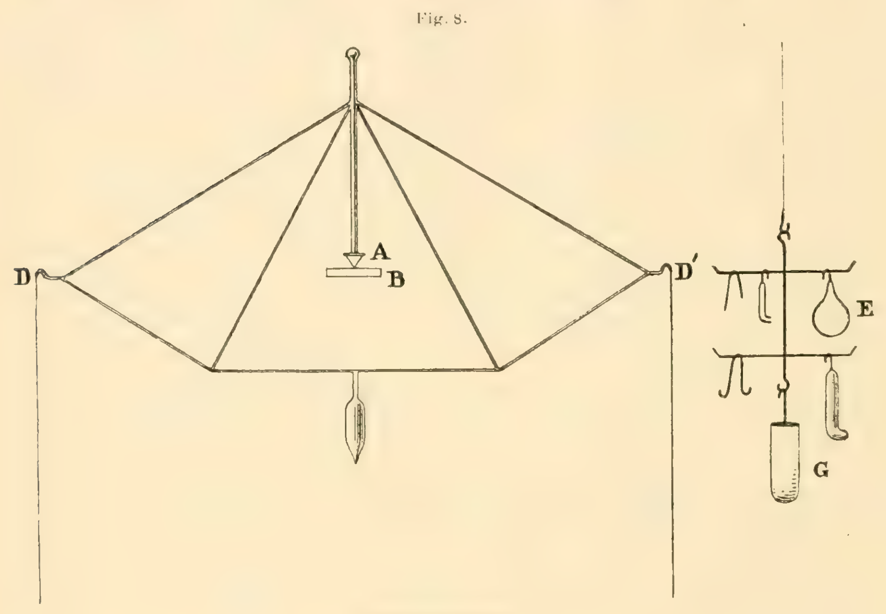
227, 226, 220, 225, 218

gefunden wurde; dabei gelangten 0·0590—0·0730 *mm*³ Gas im Gewichte von 577—721 *μmg* zur Wägung.

3. Die Wage von R. Whytlaw Gray und Sir W. Ramsay zur Ermittlung des Atomgewichtes des Radiums („Radiumwage").[1]

Die zur Bestimmung des Atomgewichtes des Radiums verwendete Wage wich von den vorstehend beschriebenen Wagen in einigen Punkten

Fig. 8.



Zur Radiumwage.

ab, da im vorliegenden Fall keine so hohe Empfindlichkeit notwendig, aber dafür eine größere relative Genauigkeit erwünscht war.

Dementsprechend mußte der Balken (Fig. 8) etwas stärker gebaut werden. *A* stellt die Schneide vor, die auf der polierten Quarzplatte *B* aufliegt. Diese Schneide besteht aus zwei Teilen, ähnlich wie beim Typ B der Wage von *Steel* und *Grant*. Die Anschmelzstellen *D* und *D'* der Quarzfäden liegen möglichst in einer Ebene mit den Schneiden *A*. An den Enden der Quarzfäden befinden sich Häkchen, auf welchen das zu wägende Gefäß, die Quarzkugel und die Gewichte aufgehängt werden können; all dies wird von einem leichten Gestell getragen, das rechts abgebildet er-

[1]) Proc. Roy. Soc. London. **86**. A. 270 (1912).

scheint. Die übrigen Einzelheiten sind in den vorhergehenden Abschnitten unter 1. und 2. besprochen worden.

Infolge der Temperaturschwankungen, die beim Füllen und Auspumpen des Gehäuses eintreten, ist es wünschenswert, daß man die Wägungen bei niederen Drucken vornimmt; damit wird aber auch die maximale Gewichtsmenge vermindert, die mittelst der Quarzkugel festgestellt werden kann. Man braucht also einen Gewichtssatz; die Autoren stellten ihn aus Quarzstäbchen, die verschiedene charakteristische Formen hatten, dar, seine gesamte Masse betrug etwa 24 *mg*. Quarzkugel, Schälchen und Gewichte wurden auf der einen Seite des Balkens angehängt, die andere Seite erhielt ein entsprechendes Gegengewicht. Die Quarzkugel hatte einen Fassungsraum von 158·04 *mm*^{3} und verdrängte bei 15° C und 760 *mm* Druck 0·1937 *mg* Luft. Darnach entspricht einer Druckänderung von 1 *mm* eine Gewichtsänderung von 0·255 γ.

Die Gewichte wurden zuerst auf einer feinen Analysenwage auf 0·01 *mg* genau gewogen, die genaue Gewichtsbestimmung geschah auf der Mikrowage selbst, und zwar genügte es, daß man das eine von den drei 0·1 *mg*-Stücken genau auswertete; der Wert der übrigen konnte dann leicht festgestellt werden. Hierbei erreichten *Gray* und *Ramsay* eine Genauigkeit von wahrscheinlich 1 : 2000.

Die Wägungen wurden stets durch Substitution vorgenommen, da sich ja, wie schon erwähnt, das Wägegut, die Gewichte und die Quarzkugel immer auf derselben Seite des Balkens befanden. — Kleine Gegenstände brachte man in das Gefäßchen G; dann entfernte man die Gewichte so weit als nötig und brachte schließlich das Gleichgewicht durch Auspumpen des Gehäuses zustande.

Es darf noch erwähnt werden, daß für die vorliegenden Zwecke nur die relativen Gewichte von Belang waren. Trotzdem hatten *Gray* und *Ramsay* auch die absoluten Gewichte mit ziemlicher Genauigkeit angeben können, da ja das Gewicht der in der Quarzkugel eingeschlossenen Luft, das zum Vergleich diente, genau bekannt war.

Besonders hervorgehoben wird bei der Wage die vollkommene Konstanz der Nullage, die mit Rücksicht auf die kleinste ablesbare Gewichtsmenge von 0·014 γ bewunderungswürdig erscheint. Dementsprechend ergaben die Atomgewichtsbestimmungen unter Anwendung von etwa 1—3 *mg* Substanz die folgenden Werte:

224·56, 225·19, 225·48, 225·90, 226·34[1], 226·45.

Die Methode war eine Art „Rückstandsbestimmung", d. h., es wurde das Bromid durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom ins Chlorid und dieses analog wieder zurück ins Bromid verwandelt.

4. Die Wage von Hans Pettersson.

Pettersson lehnt seine Konstruktion gleichfalls an die von *Steele* und *Grant* an, nur benützt er an Stelle der Schneiden dünne Quarzfäden, an

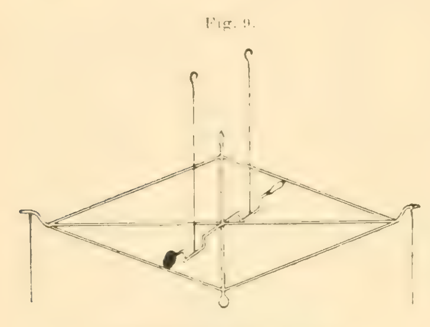
[1]) Mittel aus vier Bestimmungen.

denen der Balken hängt. Auf diese Weise wird die höchste bisher erzielte Genauigkeit von einem Viermillionstel Milligramm erreicht. Obschon *Pettersson* wesentlich physikalische Zwecke verfolgte, glauben wir die Wage und die damit gewonnenen Resultate doch berücksichtigen zu sollen. Wer sich mit dem Bau von Mikrowagen beschäftigt, wird aus der schönen Arbeit[1] viel lernen: sie wurde im physikalischen Institut der Universität Stockholm (Vorstand Prof. Dr. *Benedicks*) ausgeführt.

a) Der Balken.

Als Balkenform wählte *Pettersson* die eines Rhombus mit den beiden Diagonalen. Sie ist „einfach und sehr starr".[2] Die längere horizontale Diagonale mißt 9, die kürzere vertikale 4 *cm*. Die Diagonalen ragen aber noch je $^1/_2$ *cm* über die Ecken hinaus, so daß jeder Balkenarm 5 *cm* lang erscheint. (Vgl. die Fig. 9.)

Fig. 9.



Balken zur Petterssonwage.

Der Balken ist nach dem auf S. 74 geschilderten Verfahren von *Whytlaw Gray* und *W. Ramsay* aus Quarzstäbchen von $^1/_2$—1 *mm* Dicke zusammengeschmolzen. Im Schnittpunkt der beiden Diagonalen ist noch ein Querstäbchen angesetzt.

Nachdem die Aufhängung auf Wollastondrähten nicht befriedigte — man konnte so nur eine Genauigkeit von $^1/_{1500}$ *mg* erreichen —, wurde die Aufhängung mittelst Quarzfäden versucht. Dabei ist es nur wichtig, wenn auch offenbar nicht ganz leicht zu erreichen, daß die Anfangsstellen der Quarzfäden, die von sehr großer Feinheit sein müssen, sämtlich in annähernd die gleiche Höhe zu liegen kommen wie der Mittelpunkt des Balkens. An diesen Stellen darf die Stärke der Fäden nur einige Tausendstelmillimeter betragen. Näheres später.

An dem Querstäbchen ist auch noch ein Quarzspiegel angeschmolzen, der nach der Spraymethode mit Palladium überzogen wurde: das Gewicht

---

[1] A new Micro-Balance and its use. By *Hans Pettersson*. Diss. Göteborg 1914. Für geleistete Übersetzungsarbeit bin ich Herrn Dr. *I. Donau* zu Dank verpflichtet.

[2] Es ist mir nicht ganz klar, warum *Pettersson* diese „unbestimmte" Form wählte. Vgl. *Felgentraeger*, Theorie usw. S. 49. Man kann zwar annehmen, daß vorübergehende Spannungen kaum eintreten werden, da die dünnen Quarzstäbchen die Temperatur der Umgebung schnell annehmen, und daß dauernde Spannungen durch die Behandlung des Balkens nach *Steele* und *Grant* ausgeschaltet wurden, aber notwendig ist die horizontale Diagonale keinesfalls. Sie ist auch bald aufgegeben worden, denn in einer weiteren Arbeit, die gleichfalls aus dem physikalischen Institut der Universität Stockholm stammt, fand *Ragnar Strömberg* (Ann. d. Physik [IV], **47**, 939 [1915]) als günstigste Balkenform einen Rhombus, dessen spitzer Winkel = 60° ist. Dabei soll die einzige kurze Diagonale (die senkrechte Mittelstrebe) doppelt so stark gehalten sein wie die Seiten des Balkens.

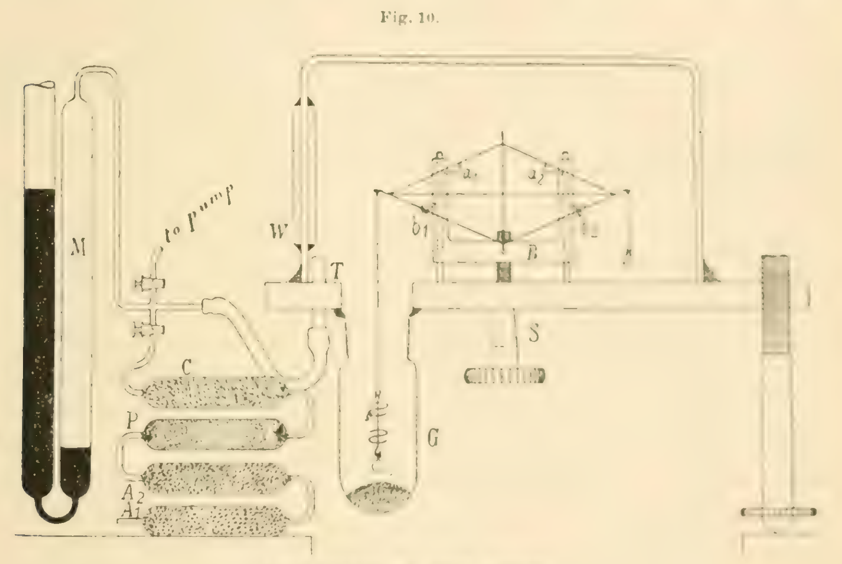
des Spiegels wird durch ein Gegengewicht auf der anderen Seite ausgeglichen.

Der erste von *Pettersson* so hergestellte Balken besaß bei 2 *g* beiderseitiger Belastung eine Genauigkeit von 1/[illegible] *mg*; die Schwingungsdauer betrug 40 Sekunden.

b) Das Gehäuse.

Pettersson benutzte zwei Arten von Gehäusen; das erste ist in Fig. 10 dargestellt. Die 10 *mm* starke Bodenplatte ist aus verzinntem Messing verfertigt, sie ruht auf 3 Füßen, von denen einer zu sehen ist. Der Oberteil besteht aus einem Glastrog von 9 × 10 × 15 *cm*, dessen Rand auf die

Fig. 10.



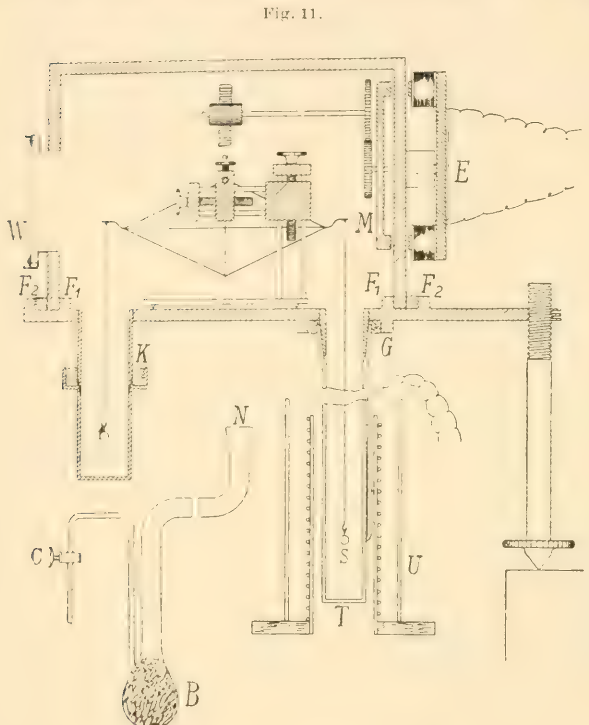
Petterssonwage im ersten Gehäuse.

Bodenplatte paßt. Durch das Fenster *W*, vor dem sich eine Konvexlinse befindet, gelangt das Licht eines Nernststiftes auf den Spiegel, der es auf eine Millimeterskala wirft, die sich in einem Abstand von 1 *m* befindet. Die Häkchen am Ende der den Balken tragenden Quarzfäden (Fig. 9) hängen in zwei Messinghaken, die selbst von verstellbaren Stützen getragen werden. Diese letzteren Einzelheiten sind in der Abbildung weggelassen.

Zur Arretierung dient das U-förmige Messingstück *B*, das man vermittelst der Schraube *S* heben und senken kann. Diese Schraube besitzt einen kegelförmigen Stiel, der in die Bodenplatte eingeschliffen ist. Beim Heben der Arretierungsvorrichtung wird der Balken von einer Reihe von Quarzhäkchen gefaßt. Das eine Gehänge ist durch die Glasröhre *G* (wie bei der Wage von *Steele* und *Grant*) zugänglich gemacht. — Alle Fugen

sind mit „rubber-grease“ [1]) gedichtet. Dieses Gehäuse diente für die orientierenden Vorversuche; sein Vorteil bestand u. a. darin, daß es sehr leicht dicht zu halten war. Dagegen war (in Übereinstimmung mit der Erfahrung von *Steele* und *Grant*, sowie von mir, vgl. S. 102) das geringe Wärmeleitungsvermögen des Glases ein Nachteil, ebenso die Durchlässigkeit für Wärmestrahlen. Auch in bezug auf einige weitere Anforderungen entsprach das Gehäuse nicht vollkommen und *Petterson* benutzte deshalb in weiterer Folge ein anderes, das nachstehenden Bedingungen genügen sollte:

Fig. 11.



Petterssonwage im zweiten Gehäuse.

1. Das Wägegut sollte rasch erhitzt oder (mit flüssiger Luft) abgekühlt werden können.

2. Das Gehäuse sollte ohne Fett dicht sein.

3. Das Vakuum sollte stundenlang erhalten bleiben.

Das neue Gehäuse wurde nach *Petterssons* Angaben vom Mechaniker *C. Andersson* (Universität Stockholm) verfertigt; die Einrichtung ist aus Fig. 11 ersichtlich, die einen Vertikalschnitt darstellt.

Oberteil und Unterteil sind aus verzinntem Messing verfertigt, die Wandstärke beträgt 5 *mm*. Der Oberteil paßt in eine Rinne, welche durch Eingießen einer bei 80° schmelzenden Legierung gedichtet wird, die an der verzinnten Oberfläche gut haftet. Zum Einkitten des Glasfensters *W* dient gleichfalls ein metallischer Kitt, doch liegt dessen Schmelzpunkt bei 140°. Die Glasränder des Fensters müssen mittelst Quarzpulver rauh gemacht werden, damit die Legierung gut haftet. Ihre Zusammensetzung ist: 4 T. Blei, 4 T. Wismut, 3 T. Zinn, 1 T. Kadmium.

---

[1]) Nach Mitteilungen, für die ich Herrn Prof. Dr. *O. Hönigschmid* (Prag) und Herrn Prof. Dr. *K. Przibram* (Wien) zu Dank verpflichtet bin, sind darunter die dem „*Ramsay*-Fett“ verwandten Mischungen zu verstehen, z. B. eine solche aus 2 T. Kautschuk, 1 T. Vaseline und 1/8 T. festem Paraffin. Vgl. z. B. *Travers-Estreicher*, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 24 (Braunschweig 1905).

Von den beiden Röhren, die zur Aufnahme der Belastungen dienen, ist die eine *(T)* aus durchsichtigem Quarzglas hergestellt, sie hat 15 *mm* lichte Weite und 50 *cm* Länge. Das obere offene Ende ist konisch erweitert und auf einen entsprechenden Rohrstutzen aus „Invar"[1] aufgeschliffen, der selbst in den Kastenboden eingelötet ist. Auch hier wurde die Dichtung durch Ausgießen der Rinne *G* mittelst der oben genannten Legierung besorgt. Die Außenseite des Quarzrohres war an der betreffenden Stelle platiniert, um ein besseres Haften zu erzielen.

Die links gezeichnete Röhre, die die andere Belastung aufnahm, war aus verzinntem Messingblech verfertigt; die Rinne *K* war gleichfalls mit Metallkitt ausgegossen.

Die Haken, an denen der Balken hängt, sind mittelst Schraubenbewegungen in zwei Richtungen verstellbar, die Quarzstäbchen, die die Arretierung besorgen, werden von einem **H**-förmigen Messingstück getragen. Dieses läßt sich in sinnreicher Weise heben und senken, ohne daß irgend eine Schliffvorrichtung zur Verwendung gelangt. Das **H**-Stück kann nämlich durch ein Zahnrad mit horizontaler Achse längs zweier Führungen auf und ab bewegt werden, und zwar wird die Bewegung durch einen Anker besorgt, der sich mittelst des Elektromagneten *E* von außen drehen läßt. Auch kann man die aufmontierte Wage als Ganzes aus dem Gehäuse herausnehmen, da sie mitsamt der Arretierungsvorrichtung auf einer besonderen Bodenplatte (in der Fig. 11 ersichtlich) befestigt ist.

Zu Zwecken des Evakuierens und Lufteinlassens dient eine Reihe von Einrichtungen. Außer dem gewöhnlichen Lufteinlaß ist noch eine zweite (auch nicht gezeichnete) Ansatzröhre vorhanden, die zu einem 40 *cm* langen, 12 *mm* weiten Rohr *NB* führt, das in seinem unteren Teil mit Holzkohle gefüllt ist. Auch dieses Rohr sitzt auf einem Rohrzapfen von Invar und ist mit Metallkitt gedichtet. Der Hahn *C* besitzt Quecksilberdichtung, er vermittelt die Verbindung mit der Luftpumpe. Der Kohlensack *B* kann mittelst flüssiger Luft gekühlt werden.

Die Verschlechterung des Vakuums betrug etwa 0·1 *mm* in der Stunde; eine bessere Dichtung konnte bei diesem Gehäuse (wegen eines Sprunges, der mittelst Metallkitt ausgebessert werden mußte) nicht erreicht werden.

c) Montierung und Justierung der Wage.

Man hängt die Quarzhäkchen, die an den Enden der Tragfäden angebracht sind (vgl. Fig. 9), in die betreffenden Messinghäkchen und sorgt dafür, daß der entarretierte Balken vertikal hängt; wenn der Balken richtig gebaut ist, bleibt er auch während der Schwingungen in derselben Ebene. Hierauf werden links und rechts die erforderlichen Teile angehängt:

[1] Nickelstahl mit 35% Nickel. Das Material besitzt bekanntlich einen sehr kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

auf der einen Seite eine Anzahl Quarzstückchen und die lufterfüllte Kugel, auf der anderen Seite eine Art T-förmiges Gerüst, an dem man (vgl. Fig. 12 *a*, S. 84) einige halbkreisförmige Arme angebracht hat, die zur Aufnahme der Gewichte dienen.

Die Empfindlichkeit kann bis zu einem gewissen Grade aus der Schwingungsdauer beurteilt werden.[1] Man fügt solange Quarzstückchen (unter Anwendung eines Knallgasflämmchens) hinzu oder nimmt Quarz weg, bis die gewünschte Schwingungsdauer erreicht ist. Die letzte Ausgleichung geschieht wieder nach *Steele* und *Grant* durch Verflüchtigung von etwas Quarz. Da man bei dieser Arbeit einigermaßen vom Zufall abhängt, ist im Anfang viel Geduld erforderlich. Es ist leicht, auf eine Schwingungsdauer von etwa 25 Sekunden zu justieren, es ist aber außerordentlich mühsam, 80—100 Sekunden zu erreichen.

d) Einige weitere Einzelnheiten.

Die Wägung geschieht im wesentlichen nach den von *Steele* und *Grant* angegebenen Methoden, auf die wir hiermit verweisen. Zur Messung des Drucks der (kohlensäure- und wasserfreien) Luft im Gehäuse diente das Manometer *M* (Fig. 10), dessen Schenkel 23 *mm* weit sind. Zum Evakuieren benutzte *Pettersson* eine Antropoffpumpe, die Ablesung der Quecksilberhöhen erfolgte mittelst eines Kathetometers auf $^1/_{50}$ *mm* genau. Die Röhren A_1 bis C enthalten bzw. Natronkalk, Phosphorpentoxyd und reine, trockene Watte. Der Boden der Röhre *G* ist mit Bariumoxyd bedeckt und auch unterhalb des Balkens befindet sich ein Tiegel, der mit dieser Substanz gefüllt ist. Ebenso wird die Ansammlung elektrischer Ladungen verhindert, indem man ein wenig Uranoxyd ins Gehäuse bringt.

Bei einer Wägung mittelst Druckmessung werden die Belastungen zuerst so ausgeglichen, daß das Lichtbild des Nernststiftes bei einem geringen Druck in der Nähe der Skalenmitte erscheint. Hierauf stülpt man über das Gehäuse einen blanken Zinnkasten, der mit einem Thermometer versehen ist, pumpt aus und wartet so lange, bis sich die Temperatur ausgeglichen hat. Sodann wird eine Reihe von Ausschlägen a′ beobachtet, auch der Druck p′ und die Temperatur T′ werden notiert. (Da die Dämpfung im lufterfüllten Gehäuse eine bedeutende ist, liest man nur die Ruhelage des Balkens ab.) Nach erfolgter Arretierung läßt man langsam Luft eintreten. Nun kann die Röhre *G* (Fig. 10) abgenommen und das Wägegut aufgelegt werden. Hierauf wird zuerst völlig leer gepumpt und dann erst die zur Wiederherstellung des Gleichgewichts erforderliche, im allgemeinen kleine Luftmenge eingelassen, worauf die Größen a″, p″ und T″ abgelesen werden.

---

[1]) Unter sonst gleichen Umständen ist, wie *Pettersson* angibt, die Empfindlichkeit annähernd dem Quadrate der Schwingungsdauer proportional.

Ist die Wage in genau derselben Lage zur Ruhe gekommen, d. h., ist $a'' = a'$, so ist die Berechnung nach der bekannten Formel (siehe die Wage von *Steele* und *Grant*) möglich. Gewöhnlich werden aber die Ausschläge a'' und a' voneinander verschieden sein. Man muß dann eine entsprechende Korrektion anbringen, d. h. die Empfindlichkeit in Skalenteilen ermitteln und darnach die Ausschlagsdifferenz berücksichtigen. Hat der zu wägende Körper eine Dichte, die von der des Quarzes verschieden ist, so muß sie berücksichtigt werden. Kennt man sie nicht, so ist sie leicht durch eine Reihe von Ablesungen zu ermitteln, bei der die Wage nur mit dem fraglichen Körper und mit Quarz belastet und bei einer Reihe von Drucken beobachtet wird.

Auf solche Weise hat *Pettersson* auch festgestellt, daß der Gehalt des reinsten Quarzglases („für optische Zwecke") an Luftbläschen ein so kleiner ist, daß man ihn für gewöhnlich vernachlässigen kann. Nur bei ganz besonders feinen Wägungen sind die Gleichgewichtsänderungen zu berücksichtigen, die die lediglich mit Quarzstückchen belastete Wage bei den verschiedenen Drucken aufweist.

e) Genauigkeit der Wägung durch Druckmessung.

Setzt man das Volumen der Luft in der Quarzkugel $v = 1\,mm^3$ und nimmt man an, daß der Druck auf $0·1\,mm$ genau abgelesen wird, so berechnet sich nach *Pettersson* eine absolute Genauigkeit von

$$0·1\,\mu mg.$$

Die relative Genauigkeit ist, da man bei gewöhnlichem Druck (wegen der Luftströmungen) kaum arbeiten und daher das Intervall von 0 bis $760\,mm$ nicht ausnützen kann, eine ziemlich kleine, sie liegt in dem angenommenen Fall unter 6×10^{-4}.

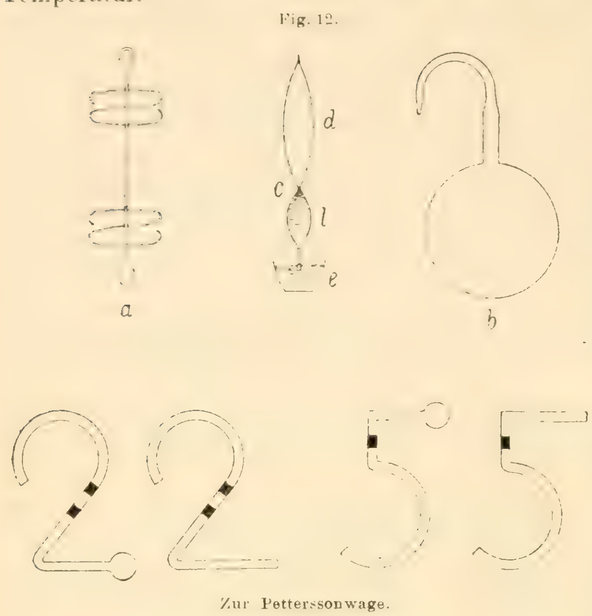
Die absolute Genauigkeit kann durch Anwendung von Wasserstoff zur Füllung des Gehäuses entsprechend, d. h. auf $\frac{1}{14} \times 0·1\,\mu mg$ erhöht werden, die relative Genauigkeit bleibt dabei natürlich unverändert. *Pettersson* scheint indes solche Versuche noch nicht ausgeführt zu haben. Der Wasserstoff würde sich, wie ich glaube, auch wegen seines großen Wärmeleitungsvermögens zur Füllung des Gehäuses eignen.

f) Die Kugeln und Gewichte,

welche *Pettersson* benutzte, sind in Fig. 12 abgebildet. (Über das Gestänge *a* vgl. S. 82.) Die „große" Kugel *b* besitzt einen zylindrischen Hals, der zu einem Häkchen umgebogen ist. Das Volumen bestimmt man durch Auspumpen, Füllen mit Quecksilber und Wägen. Schließlich wird die Kugel wieder entleert, namentlich müssen die letzten Quecksilberspuren durch Erhitzen und oft wiederholtes Lufteinlassen entfernt werden. Nach dem

Abkühlen schmilzt man die Kugel zu und notiert Barometerstand und Temperatur.

Fig. 12.



Zur Petterssonwage.

Bei sehr kleinen Gefäßen ist eine abgeänderte Art des Füllens mit Quecksilber erforderlich. Sie erhalten zunächst die Form, die in der mittleren oberen Fig. 12 zu sehen ist. Man erhitzt den größeren Behälter *d* und läßt das Quecksilber in den kleineren *l* eintreten. Dann kann man bei *c* zuschmelzen und im übrigen wie mit der großen Kugel verfahren.

Pettersson machte stets bei jedem Gefäße zwei Volumbestimmungen; die Resultate waren auf einige Hundertstel Kubikmillimeter identisch.

Folgende Kugeln gelangten am häufigsten zur Anwendung:

Nr.	Gewicht	Inhalt	Wägebereich bis
1 . . .	14·5 *mg*	8·16 mm^3	0·01056 *mg*
2 . . .	43·1 „	39·74 „	0·05144 „
3 . . .	92·4 „	554·53 „	0·7178 „

Zu jeder Kugel gehört auch ein entsprechendes Gegengewicht.

Da die „Luftgewichte" nur einen eng begrenzten Wägebereich haben, muß man auch noch andere Gewichte herstellen. Sie erhalten die Formen, die in Fig. 12 unten dargestellt sind. Als Material dient ein Quarzstäbchen. *Pettersson* stellt diese Stücke stets paarweise her; der Unterschied der beiden zusammengehörenden Stücke, von denen das eine immer auf der Wage bleibt, beträgt einige Zehntel oder Hundertstel Milligramm. Um die beiden Stücke unterscheiden zu können, ist z. B. an dem einen ein Knöpfchen angeschmolzen. Die Dezimalen eines Satzes unterscheidet *Pettersson* mittelst schmaler Streifchen von Platinfolie (schwarz gezeichnet), die bei Weißglut am Quarz anklebt.

g) Fehler bei den Wägungen.

Pettersson führt hauptsächlich drei Umstände an, die die Wägungen ungünstig beeinflussen können:

1. Temperaturunterschiede im Gehäuse verursachen Luftströmungen, die um so störender wirken, je größer der Druck ist. Deshalb sollen genaue Wägungen nur bei kleinen Drucken, d. h. solchen von weniger als 50 *mm* ausgeführt werden. Muß man unbedingt bei höheren Drucken wägen, so ist für entsprechenden Temperaturausgleich zu sorgen, d. h. namentlich länger zu warten. Bei ganz niederen Drucken (z. B. von 1—2 *mm*) hinwieder setzen radiometrische[1] Kräfte ein, die gleichfalls Störungen verursachen. Diese Art von Störungen hat wohl *Pettersson* zuerst bei Mikrowagen beobachtet.

2. Man könnte weiters an Veränderungen der Oberfläche des Quarzglases denken, die durch Adsorption oder Verflüchtigung (beim Ausglühen) eintreten, doch hat *Pettersson* derartige Veränderungen kaum feststellen können (s. unten). Wichtig ist nur, daß ein Quarzgewicht nicht stärker als bis zur Rotglut erhitzt werde, da sonst die Flüchtigkeit der Kieselsäure zur Geltung kommt.

3. Daß die Gewichte vor Zutritt von Staub sorgfältig bewahrt werden müssen, ist selbstverständlich. Ich kann aus eigener Erfahrung hinzufügen, daß gerade Quarzgeräte in dieser Beziehung wegen ihrer elektrischen Eigenschaften eine besonders sorgfältige Behandlung erfordern. Die geringste Reibung macht sie für lange Zeit elektrisch, so daß sie kleine Körperchen anziehen und selbst überall haften. Man hilft sich, indem man sie durch ein Flämmchen zieht, oder, wo das nicht angeht, indem man sie eine Zeitlang neben einem radioaktiven Präparat (Pechblende) liegen läßt.

Bei Beobachtung entsprechender Vorsicht sind Quarzgewichte allerdings von hervorragender Konstanz.

h) Zur Theorie der Wage.

Wilhelm Weber scheint der erste gewesen zu sein, der eine Wage benutzte, deren Balken an elastischen Federn aufgehängt war, anstatt auf Schneiden zu spielen.[2] Natürlich war die *Weber*sche Wage keine Mikrowage. Von *Weber* rührt auch die theoretische Behandlung einer solchen Aufhängung her, und *Pettersson* folgte dieser Behandlung im wesentlichen. Jedenfalls sind die Resultate dieselben. Wir können zunächst nur auf das Wichtigste hinweisen und dieses lautet, daß sich der auf feinen elastischen Fäden aufgehängte Balken im allgemeinen so verhält, als ob er auf einer Schneide spielen würde.

Die Fäden sind natürlich sehr fein auszuziehen, der dickste, den *Pettersson* benützte, war 3·5 μ[3] stark. Aber diese Feinheit braucht der Faden nur ganz nahe am Balken zu haben, an allen anderen Stellen ist sie gleichgültig.

[1] D. h. mit Strahlungsdrucken zusammenhängende.

[2] *Wilhelm Webers* Werke (Springer, Berlin 1892) I, S. 499.

[3] 1 μ = 0·001 *mm*.

Bei genauerer Untersuchung ergibt sich ein bemerkenswerter Unterschied zwischen dem aufgehängten und dem auf einer Schneide spielenden Balken. Denn eine völlige Übereinstimmung besteht nur für den theoretischen Fall, daß das Fadenmaterial unendlich biegsam und die Schneide reibungslos angenommen werden. Dann müßte die Anordnung so getroffen werden, daß von den drei Punkten: Balkenschwerpunkt und den zwei Aufhängepunkten der Endfäden einer tiefer liegen müßte als der Aufhängepunkt des Balkens.[1]) Bei einem solchen System ist die Empfindlichkeit (natürlich nur bei kleinen Ausschlägen) von der Größe des Ausschlages unabhängig. In Wirklichkeit liegt die Sache verwickelter. Da nämlich die Fäden eine gewisse Steifheit besitzen, so muß (wieder bei annähernd horizontalem Balken) einer von den früher genannten drei Punkten über dem Aufhängepunkt zu liegen kommen.[2]) Daß die Wage trotzdem nicht labil ist und umkippt, liegt eben an der Steifheit der Fäden. — Weiters ist die Empfindlichkeit nicht unabhängig von dem Betrag des Ausschlages; sie ist in der Mitte der Skala größer wie an den Enden. Diese Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Ausschlag ist um so kleiner: 1. je dünner die Fäden, 2. je geringer die Empfindlichkeit, 3. je größer die Belastung und 4. je leichter der Balken.

Natürlich kann eine solche Wage aus dem stabilen gegebenenfalls in den labilen Zustand übergehen; diese Tatsache war schon *W. Weber* bekannt.

i) Einige besondere Bemerkungen über das ausgeführte Modell.

Die Wage wurde in einem Kellerraum aufgestellt, trotzdem konnten die Ablesungen wegen der Unruhe des Bodens nur während der Nacht und auch da nur zu bestimmten Stunden vorgenommen werden.

Außer den schon angegebenen Dimensionen seien noch die folgenden erwähnt:

Länge der beiden Balkenarme	50 und 49 *mm*,
Entfernung zwischen den Aufhängefäden	16 *mm*,
Balkengewicht	377 *mg*,
Kleinster Durchmesser der Aufhängefäden .	3 und 1·5 μ,
„ „ „ Endfäden . .	3·5 „ 1·5 μ.

Dabei erstreckte sich der letzterwähnte kleinste Durchmesser bloß auf eine Länge von etwa 0·6 *mm*.

Von besonderem Interesse war das Studium der Veränderung der Empfindlichkeit mit dem Ausschlag bei geringer Belastung und großer Schwingungsdauer. Die Wage wurde zu diesem Zwecke mit nur 20 *mg* (einschließlich Kugel Nr. 1, S. 84) belastet. Die Schwingungsdauer betrug nächst der Skalenmitte 58 Sekunden. Die Resultate einer Anzahl von

[1]) Eigentlich ist dabei die Verbindungsgerade der zwei Aufhängepunkte gemeint.
[2]) Oder gegebenenfalls (zufällig) in gleiche Höhe.

Wägungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Dabei bedeutet a die Anzahl Skalenteile (Millimeter) und p den Druck. Die vierte Spalte enthält die Empfindlichkeit S in Mikromilligrammen pro Skalenstrich. Die Gewichtsänderung der Kugel ist berechnet nach der Formel

$$d_0 \frac{273}{760} \left(\frac{p'}{T'} - \frac{p''}{T''} \right) \cdot v,$$

in der d_0 das Normalgewicht der Luft (0·001294) und v das Volumen der Quarzkugel bedeuten. Die fünfte Reihe a′ gibt das Mittel zweier aufeinanderfolgender Ausschläge, d. i. $\frac{1}{2}(a_n + a_{n+1})$, an.

a *mm*	p *mm* Hg	Temp. ° C	S *µmg*	a′ *mm*
1407	58·60	16·60	—	
1235	50·68	16·70	0·605	1321
1025	40·52	16·75	0·635	1130
854	30·50	16·80	0·770	940
727	21·24	16·90	0·955	791
880 [1]	93·02	16·50	—	
610	71·77	16·30	1·03	745
417	50·99	16·65	1·41	514
254	29·52	16·50	1·72	336
128	9·73	16·50	2·06	191

Die Veränderung der Empfindlichkeit mit dem Ausschlag ist aus diesen Zahlen gut ersichtlich, aus der graphischen Darstellung der Resultate schließt *Pettersson* auf ein Maximum der Empfindlichkeit in der Nähe des Punktes 1260 der Skala.

Die Wage wurde hierauf noch empfindlicher gemacht, so daß die Schwingungsdauer 120 Sekunden betrug. Ein Skalastrich entsprach jetzt etwa einem Viertel Mikromilligramm! Selbst bei dieser enormen Empfindlichkeit, die bisher noch bei keinem Instrumente erreicht worden ist, blieb die Konstanz der Nullage in der Regel eine befriedigende, d. h., die Differenzen waren nicht größer als drei oder vier Einheiten der Skala. Dabei arbeitete, wie es die Theorie (s. oben) verlangt, die Wage mit größeren Belastungen besser als mit kleinen, und zwar konnte *Pettersson* bis zu einem Viertelgramm gehen. Dies würde eine Genauigkeit ergeben, wie sie nur bei hervorragend vollkommenen Instrumenten erreicht wird, nämlich eine solche von

$$1 : 10^8 \text{ bis } 1 : 10^9.$$

Pettersson hebt die Vorteile des aufgehängten Balkens gegenüber dem auf Schneiden spielenden noch besonders hervor; namentlich haben kleine Verunreinigungen durch Staubteilchen bei den Fäden keine schäd-

[1]) Gleichgewichtslage durch Zugabe eines Gewichtchens verändert.

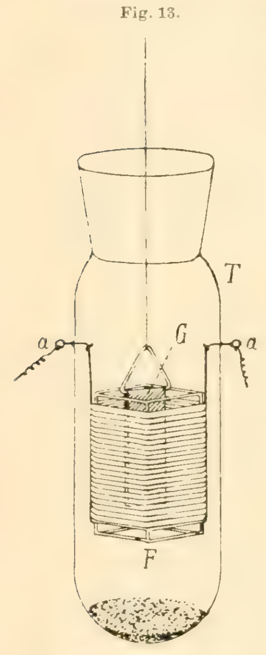
liche Wirkung. *Pettersson* glaubt auch, daß sich noch größere Genauigkeiten, als er sie erreicht hat, erzielen lassen werden.[1])

Bemerkt sei noch, daß die Dämpfung der Schwingungen (fast) nur durch die Luft im Waggehäuse verursacht wird, auch wieder im Gegensatz zu den auf Schneiden spielenden Wagen, wo die Reibung eine ziemliche Rolle spielt. Bei sehr hohem Vakuum ($p = 10^{-4}$ *mm*) änderte sich z. B. die Amplitude von 5 *mm* innerhalb einer halben Stunde nicht merklich.

k) Versuche mit der Wage.

Pettersson hat mit Mikrowagen eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die zum Teil nur physikalisches Interesse haben, wie die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Gasen und die deshalb hier übergangen werden. Dagegen haben die Versuche für uns ein Interesse, welche die Gewichtsänderung beim Erhitzen von Gold und Quarz betreffen.

Fig. 13.



Elektrischer Ofen zur Petterssonwage.

Gewichtsänderung des Goldes beim Erhitzen.

Zu den Versuchen diente die „Nitonwage" von *Ramsay* und *Gray* (S. 74). Die Empfindlichkeit betrug 4 *μmg* für einen Skalenteil. Das Gold gelangte in Form eines Blättchens von 25 × 8 *mm* im Gewichte von 4 bzw. 5 *mg* zur Verwendung. Zur Erhitzung diente eine Art elektrischer Ofen, der in Fig. 13 abgebildet erscheint. *T* ist eine von den Glasröhren, die zur Aufnahme der Gehänge dienen, *G* stellt das Goldplättchen dar. Mittelst eines Stromes von 5 Akkumulatoren wurde die Platinblechwickelung zum Glühen erhitzt, die von einem Gerüst aus Quarzstäbchen getragen wurde. Nachdem der Heizstrom 10 Sekunden lang geschlossen gewesen, wurde die Wage entarretiert und hierauf die Ablesung vorgenommen. Um die Störung durch Luftströmungen zu vermeiden, mußte bei niederen Drucken gearbeitet werden. Die Gewichtsabnahme betrug in einem Falle im Anfang über 2000 *μmg*, nach und nach ging sie auf 320 *μmg* (oder 0·008 %) zurück. Um sicher zu sein, daß nicht Nebenumstände den Gewichtsverlust vortäuschten, wurde ein identischer Versuch mit einem Quarzstückchen ausgeführt, dabei zeigte sich Konstanz innerhalb der Ablesefehler.

[1]) Darnach besteht heute wohl nicht mehr der große Gegensatz zwischen der Empfindlichkeit von Wage und Galvanometer, den *Felgentraeger* S. 298 seiner oft erwähnten „Theorie usw." betont.

Pettersson vermutet, daß die Gewichtsabnahme des Goldes von vorher okkludierten Gasen herrührt, die später größtenteils wieder aufgenommen werden. Vermutlich handelt es sich um Dampfspuren, die aus dem Dichtungsfett stammen; Quecksilberdampf erscheint (nach besonderen Versuchen) nicht beteiligt zu sein. — Übrigens haben, wie *Pettersson* schließlich angibt, auch schon *Ramsay* und *Gray* ähnliche Erscheinungen am Gold beobachtet.

Flüchtigkeit des Quarzes beim Erhitzen.

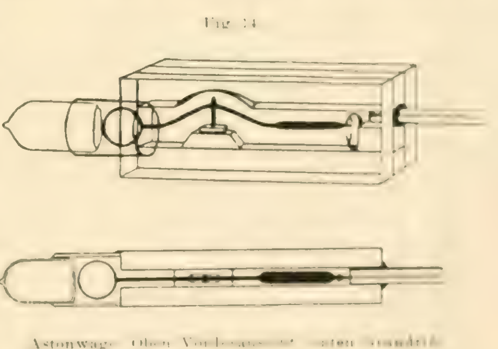
Da die Flüchtigkeit des Quarzes schon aus den Versuchen von *Steele* und *Grant* (S. 70) bekannt ist, begnügen wir uns mit den Angaben, daß bei 450° unter keiner Bedingung eine nennenswerte Gewichtsabnahme zu beobachten ist, während bei 600° der Quarz in hohem Vakuum merklich flüchtig erscheint. Eine Oberfläche von 0·6 *cm*² gibt pro Minute etwa 1·5 *μmg* ab. Bei 785° ist die Abnahme fünfmal so groß. Bei 5 *mm* Druck ist die Verflüchtigung nach fünfstündigem Erhitzen auf 600° und zweistündigem Erhitzen auf 750° eben merklich.

5. Die Wage von F. W. Aston.[1]

a) Prinzip, Balken.

Die Wage von *Aston* ist ein winziges Dasymeter, d. h. ein Instrument, bei dem ein Wagebalken, der einseitig eine luftgefüllte Kugel trägt, in einem abgeschlossenen Raume schwingt und durch passende Veränderung der ihn umgebenden Atmosphäre ins Gleichgewicht gebracht wird. Insofern ist die Wage von *Aston* mit den Instrumenten von *Steele* und *Grant* usw. verwandt. Der Unterschied besteht nur darin, daß das zu untersuchende Gas bei *Aston* in das Gehäuse selbst eingelassen wird, während dieses bei *Steele* und *Grant* stets mit Luft gefüllt wurde. Um den Zweck möglichst vollkommen zu erreichen, machte *Aston* das Gehäuse noch viel kleiner.

Fig. 14.



Astonwage: oben Vorderansicht, unten Grundriß.

Die nähere Einrichtung soll an der Hand der Fig. 14 erklärt werden, die die Wage oben in der Seitenansicht und unten im Grundriß (Durchschnitt) in halber natürlicher Größe darstellt.

Der Balken konnte deshalb besonders einfach gebaut werden, weil die Wage ausschließlich als Nullinstrument benutzt wurde. Er spielt mit

[1] *F. W. Aston*, Proc. Roy. Soc. London, 89 A (1914) S. 439.

einer Schneide von 0·5 *mm* Länge auf einer ebenen Quarzplatte. Die Schneide wurde von der Firma *A. Hilger* (s. oben S. 75) geliefert, doch kann man sie auch selbst nach dem von *Steele* und *Grant* (S. 69) angegebenen Verfahren schleifen. Einige Millimeter über der Schneide werden zwei Quarzstäbchen von etwa 0·5 *mm* Dicke angeschmolzen, die die beiden Balkenarme bilden; der linke Arm trägt am Ende die luftgefüllte Quarzkugel, der rechte trägt ein Gegengewicht, das aus einem Stäbchen von etwa 2 *mm* Durchmesser verfertigt wird, und das in eine Zeiger-(Zungen-) Spitze ausläuft, die am Ende ein Knöpfchen besitzt. Der Inhalt der Quarzkugel beträgt 0·3 cm^3. Die Gesamtlänge des Balkens beläuft sich auf 5 *cm*, sein Gewicht nicht ganz auf 0·2 *g*.

b) Einstellung der Wage.

Die Einstellung der Wage geschieht in zwei Stufen: die erste besteht darin, daß man den Balkenarmen die richtige Biegung und Masse erteilt, indem man kleine Quarzmassen so lange hinzufügt oder wegnimmt, bzw. verflüchtigt, bis das System schön ausgeglichen ist und auf die Quarzplatte aufgesetzt, langsame Schwingungen ausführt. Diese Arbeit ist leichter, als man glauben könnte, da der Quarz für derartige Manipulationen sehr geeignet ist. Eine weit schwierigere Arbeit ist die feine Einstellung, da die Wage nunmehr bei dem Druck geprüft werden muß, dem sie später ausgesetzt wird. Als solcher Druck wurde der von rund 100 *mm* Quecksilber ausgewählt.

Für diese Versuche wurde ein provisorisches Glasgehäuse aus einer Röhre verfertigt, die an einem Ende mittelst eines Gummistopfens verschlossen werden konnte. Die Quarzplatte, auf der die Schneide ruhte, fügte *Aston* mittelst Siegellack in die Röhre ein; das andere Ende der Röhre stand mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung, auch konnte mittelst eines Dreiweghahnes die Röhre entweder mit der Luftpumpe oder mit der Außenluft verbunden werden. Hierauf wurde die Justierung besorgt. Da die Schwingungen infolge der relativ großen Oberfläche der Quarzkugel stark gedämpft werden, ist es zur Feststellung der Empfindlichkeit besser, daß man die durch eine kleine Druckänderung bewirkte Änderung der Ruhelage beobachtet, anstatt etwa die Schwingungsdauer als Maßstab zu benutzen. Natürlich hat man bei dem oftmaligen Herausnehmen des Balkens sehr darauf zu achten, daß die feingeschliffene Mittelschneide völlig unversehrt bleibt. Ist der Balken endlich genügend fein ausgeglichen, so wird er noch in der von *Steele* und *Grant* angegebenen Weise gereinigt.

c) Das Gehäuse

wird aus Glasplatten zusammengefügt, die man mittelst Siegellack verkittet. Der Teil des Gehäuses, in dem der Balken schwingt, besteht aus einer Kammer, die bloß 3 *mm* Weite besitzt; nur im mittleren Teil ist sie, dem Stückchen entsprechend, das die Schneide trägt (und das zu Justier-

zwecken verkürzt oder verlängert werden können muß, ein bißchen weiter gehalten. Die Quarzkugel wird in einem Rohrstück untergebracht, das mittelst eines gut eingeschliffenen Stopfens verschlossen werden kann, er soll so weit als möglich in die Röhre hineinragen, darf aber selbstverständlich die Quarzkugel nicht berühren.

Das Planlager, auf dem die Mittelschneide ruht, ist nur wenige Quadratmillimeter groß. Um es horizontal zu stellen, werden zwei Senkel so aufgehängt, daß die Ebenen, die man durch die Schnüre und durch den Mittelpunkt des Lagers legen kann, etwa senkrecht aufeinander stehen. Dann beobachtet man von einem einige Zoll über dem Planlager befindlichen Punkt aus die eine Schnur und ihr Spiegelbild und verbessert die Lage des Gehäuses so lange, bis Schnur und Spiegelbild eine Gerade bilden. Es ist einleuchtend, daß, wenn dieses Verfahren in beiden Ebenen vorgenommen wird, das Lager horizontal sein muß. Das Gehäuse wird dann fixiert.

Zu bemerken ist ferner, daß das Rohr, das die Verbindung zwischen Gehäuse und Luftpumpe, bzw. Atmosphäre herstellt, einen kapillaren Teil besitzen muß, damit das Ein- und Austreten der Luft langsam vor sich gehe.

Das Manometer war ein Quecksilbermanometer, dessen Schenkel 1 *cm* Weite besaßen. Die genauen Einzelheiten sind aus *Astons* Beschreibung nicht ersichtlich und wohl auch kaum von Bedeutung. Er erwähnt die von Lord *Rayleigh* bei seinem Differentialmanometer[1] benutzte Druckvorrichtung, die wesentlich aus einem breiten Schraubenquetschhahn besteht. Darnach nehme ich an, daß die Einstellung der einen Quecksilberkuppe auf eine Spitze erfolgte. Die Höhe der anderen Kuppe wurde mittelst eines Nonius bestimmt, der 0·05 *mm* abzulesen erlaubte.

Wird die Wage nicht gebraucht, so pumpt man das Gehäuse möglichst leer; die nach aufwärts gerichtete Spitze legt sich dann in eine oberhalb desselben angebrachte Quarzgabel.

Das Gehäuse ist zum Schutz gegen Luftzug u. dgl. mit einer Bleibüchse umgeben, in der sich ein Thermometer befindet, das 0·1° C abzulesen erlaubt.

Das Gesamtvolumen von Gehäuse, einschließlich Manometer und Gaszuführungsrohr war so klein, daß 0·45 cm^3 Sauerstoff — bei Normalbedingungen gemessen — zur Füllung ausreichten.

d) Gebrauch der Wage.

Die Meßmethode besteht einfach darin, daß man die erforderliche Gasmenge, deren beiläufige Größe im allgemeinen schon bekannt sein dürfte, allmählich eintreten läßt und den Druck hernach so lange verändert, bis der Balken eine genau bestimmte Lage besitzt. Hierauf wird der Versuch mit einem Gas von genau bekannter Dichte wiederholt, die Dichten verhalten sich dann umgekehrt wie die abgelesenen Drucke.

[1]) Phil. Trans. A. 196, S. 211

Aston hatte das Instrument gebaut, um die Dichte des Neons zu bestimmen. Da eine Genauigkeit von 0·1% angestrebt wurde, und da die Quarzkugel einen Raum von 0·3 cm^3 einnahm, da ferner dieses Neonvolumen bei 100 *mm* Druck etwa 0·04 *mg* wiegt, mußte die Wage 0·00004 *mg* angeben. Diese Genauigkeit war leicht zu erreichen, ja selbst die 10fache konnte erreicht werden. Dabei ist etwa folgendes zu berücksichtigen: Der Abstand der Mittelschneide vom Zeigerknöpfchen (s. o.) beträgt etwa 3 *cm*. Bei Füllung des Gehäuses mit Sauerstoff bewegt sich die Zeigerspitze über 30 Striche des Okularmikrometers, wenn sich der Druck im Manometer um 1 *mm* verändert. Eine Verschiebung um 0·05 Teile (im Okularmikrometer) ist noch gut erkennbar und entspricht einer Gewichtsänderung um 10^{-6} *mg*. — Wenn das Gas in das vorher luftleere Gehäuse einströmt, so hat der Balken die Neigung, in der oben erwähnten Quarzgabel stecken zu bleiben. Man kann die Auslösung bewirken, indem man nach Herstellung eines etwas größeren Drucks als erforderlich in der Nähe der Wage mit dem Fuße auf den Boden stampft.

Infolge der schon erwähnten starken Dämpfung des Balkens durch die Quarzkugel verträgt die Wage überhaupt eine verhältnismäßig brutale Behandlung: z. B. stellte *Aston* ein Exemplar auf einem gewöhnlichen Laboratoriumstisch auf; ja es arbeitete selbst dann noch gut, als im Nebenzimmer zwei Maschinen für flüssige Luft und ein Gasmotor in Tätigkeit waren!

Im Anfang schien es, als ob die Nullpunktsschwankungen das Instrument unbrauchbar machen würden. Daraufhin baute *Aston* ein neues, das aber dieselben Störungen aufwies. In der Verzweiflung über den Mißerfolg ließ der Forscher die Wage eine Woche lang im ausgepumpten Zustand unberührt stehen; daraufhin blieb die Ruhelage völlig befriedigend. *Aston* vermutet, daß der Balken vorher noch nicht frei von Spannungen gewesen war.[1])

e) Der Einfluß der Temperatur

ist beim hier angewandten Verfahren im Gegensatz zu den gebräuchlichen Methoden der Gaswägung ein völlig untergeordneter, denn die in Frage kommende kleine Gasmasse nimmt den Wärmegrad ihrer Umgebung fast augenblicklich an. Selbst, wenn man die Zeit des Zuströmenlassens und des darauffolgenden Auspumpens mit einbegreift, kann die auf 0·1% genaue Bestimmung innerhalb zehn Minuten ausgeführt werden. Es ist weit zweckmäßiger, an die eigentliche Bestimmung sofort eine Kontrollbestimmung anzuschließen, als irgend eine Temperaturkorrektion anzubringen.

---

[1]) Man kann aber auch vielleicht an andere Möglichkeiten denken, z. B. an die Kondensation von Bestandteilen des Kittmaterials (Siegellack), das die Gehäuseplatten zusammenhielt.

Als Vergleichsgas wurde, wie schon angedeutet, Sauerstoff benutzt; auch trockene Luft ist geeignet. Ersteren entwickelte *Aston* aus Permanganat, zur weiteren Reinigung diente Leiten über Kaliumkarbonat und Phosphorpentoxyd. Handelt es sich um die Vergleichung verschiedener Proben eines und desselben Gases, so braucht man das Vergleichsgas überhaupt nicht, sondern füllt die Wage nacheinander mit den gedachten Proben. Als Beispiel für die Genauigkeit seien die folgenden Ablesungen angeführt; die daraus berechneten Dichten gelten für Sauerstoff = 16.

Sauerstoff . .	65·20	75·65	76·00	76·35 *mm*
Luft	72·00	83·45	83·90	84·35 *mm*
Dichte . . .	14·49	14·50	14·49	14·48

Die einzige Korrektur, an die man denken konnte, ist die von Lord *Rayleigh* angegebene, die die Änderung des Auftriebs der Quarzkugel mit dem Drucke betrifft. Doch ist diese Korrektur so unbedeutend, daß sie die vierte Stelle nicht beeinflußt; denn die Quarzkugel ist relativ massiv und das in Betracht kommende Druckintervall von rund 50 *mm* ist ein vergleichsweise kleines.

Tatsächlich wurde das Molekulargewicht des Neons in Übereinstimmung mit den Untersuchungen *Watsons*, der die Zahl 20·20 angibt[1], im Mittel von sieben Bestimmungen zu 20·19 gefunden.

B. Neigungs-(Nernst-)Wagen.

Den Anlaß zur Konstruktion der Nernstwage boten bekanntlich Gasdichtebestimmungen, die nach dem *Viktor Meyer*schen Luftverdrängungsverfahren mittelst einer kleinen Iridiumbirne ausgeführt wurden, die *Nernst* in einem elektrischen Kurzschlußiridiumofen auf 2000° C erhitzte. Um zunächst nur das kennzeichnende hervorzuheben: Die Nernstwage besteht aus einem leichten Glas(Quarz-)balken, der auf einem horizontal gespannten Quarzfaden befestigt ist. Die Größe der Belastung wird aus dem Ausschlag entnommen. Da die Torsion des Quarzfadens keine bemerkenswerte Rolle spielt, liegt dem Instrument das Prinzip der Zeigerwage zugrunde. Die Nernstwage hat nach und nach verschiedene Abänderungen erfahren, und es ist wohl nicht notwendig und auch kaum möglich, alle Modelle zu beschreiben, die in der Literatur erwähnt werden. Wir beschränken uns deshalb wesentlich auf die folgenden Typen.

1. Die gewöhnliche Nernstwage, modifiziert von *Donau* und dem Verfasser;

2. die vom Verfasser verfeinerte Nernstwage, wobei wieder ein etwas weniger empfindliches und ein hochempfindliches Modell in Betracht kommen;

3. die empfindlichste Nernstwage von *E. H. Riesenfeld* und *H. F. Möller*.

[1] Chem. Soc. Journ. 1910. Trans. Bd. 50, S. 810.

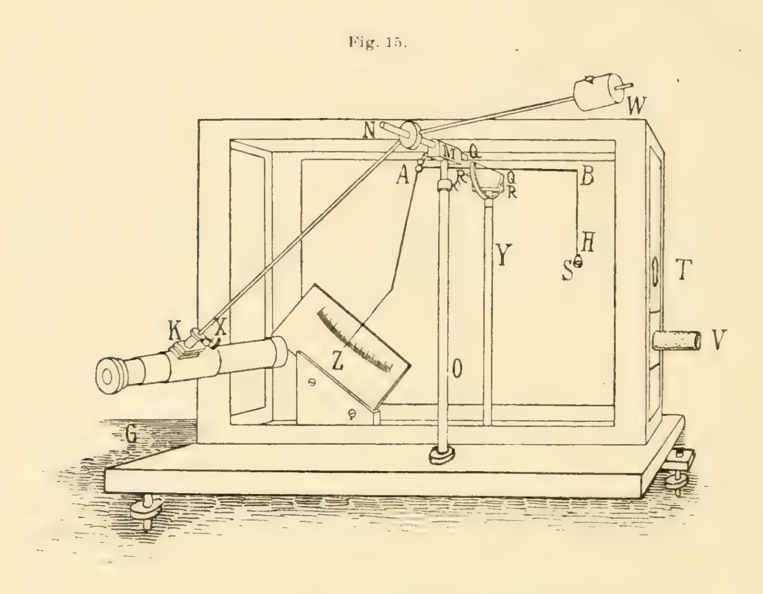
I. Die gewöhnliche Nernstwage, modifiziert von Donau und Emich. Genauigkeit ca. 3 γ.

Die gewöhnliche Nernstwage[1]) besitzt die Einrichtung, die an der Hand der Fig. 15 erläutert werden soll.

a) Das Gehäuse

ist ein Glaskasten mit Metallrahmen und Schieferbodenplatte. Die Fugen (auch beim Türchen, das bei den älteren Gehäusen vorhanden ist, aber

Fig. 15.



Abgeänderte Nernstwage gewöhnlicher Empfindlichkeit.

nicht mehr benötigt wird) werden mittelst Mennigkitt gedichtet. In der rechten Seitenwand ist eine kreisrunde Öffnung T eingeschnitten, welche

[1]) Vgl. etwa: *W. Nernst*, Nachrichten der k. Ges. d. Wissenschaften Göttingen 1902. H. 2; Zeitschr. f. Elektrochemie. 1903. 622. *W. Nernst* u. *E. H. Riesenfeld*, Ber. d. D. chem. Gesellsch. **36**. 2086 (1903). *O. Brill*, daselbst. **38**. 140 (1905). Derselbe. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **45**. 275 (1905). Derselbe, daselbst. **47**. 464 (1905). *E. H. Riesenfeld*, Ber. d. D. chem. Gesellsch. **39**. 381 (1906). *O. Brill* u. *Miss Evans*, Journ. Chem. Soc. **93**. 1442 (1908), *H. v. Wartenberg*, Ber. d. D. chem. Gesellsch. **42**. 1126 (1909). *F. Emich* u. *J. Donau*, Wiener Monatsh. f. Chemie. **30**. 745 (1909). *O. Brill*, Verhandlungen d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte, 81. Versammlung. Salzburg. I. 124 (1909). *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie. S. 13. Wiesbaden 1911. *J. Donau*, Arbeitsmethoden d. Mikrochemie. S. 38. Stuttgart 1913. *F. Emich*, Monatsh. f. Chemie. **36**. S. 407 (1915). Bezugsquelle f. Nernstwagen: Spindler & Hoyer, Göttingen; Preis der Nernstwage einschließlich Ablesevorrichtung etwa 190 M.

sich durch eine gefettete Glasplatte mit Korkgriff F („Glasschieber") verschließen läßt. Hier werden die zu wägenden Objekte mittelst eines langstieligen Metallöffels eingeführt. Das Gehäuse kann gleich einer Glocke von der Bodenplatte abgehoben werden. Um dies bei einem älteren Modell in einfacher Weise zu erreichen, werden die Köpfe der vier Schrauben entfernt, mit welchen das Gehäuse mit der Bodenplatte verbunden ist. Die Schrauben dienen jetzt nur mehr als Führungsstifte. Auch bestreicht man den unteren Rand des Gehäuses mit Vaselin, wenn der Innenraum etwa mittelst Chlorkalziums getrocknet werden soll.

Das Gehäuse wird mittelst einer federnden Schraubenvorrichtung (Abbildung unten beim Modell „A") an einer Marmorplatte fixiert, die auf eisernen Wandkonsolen ruht. Um das Eindringen von Wärmestrahlen abzuhalten, haben wir über das Glasgehäuse häufig noch ein Kästchen aus Pappe gestülpt, welches vor und hinter der Skala, vor und hinter dem Wägeschälchen und rechts vom Glasschieber entsprechende Ausnehmungen besitzt.

Die Schieferbodenplatte wird zweckmäßig so groß genommen, daß auf ihr auch die Säule O Platz findet, die das Ablesemikroskop trägt.

b) Der Balken.

Der ursprüngliche Balken war ein ⌐-förmig gebogenes Glasstäbchen, der abwärts gebogene Teil ist zu einer feinen Spitze ausgezogen, er bildet die Zunge, die vor der Glasskala schwingt. Am rechten Ende befand sich eine Platinkerbe von der Gestalt eines \/, in die die Belastungen eingehängt werden konnten. Auch das linke Ende trug dort, wo der nach abwärts gerichtete Zeiger anfängt, eine solche Kerbe, in die nötigenfalls ein Gegengewicht in Form eines Platinreiters eingehängt werden konnte. Wir haben diese Kerben weggelassen, da es erstens sehr schwer ist, sie so anzufertigen, daß man die betreffende Last wirklich jedesmal an dieselbe Stelle setzt, und da zweitens eine wechselnde Belastung bei einem so schwachen Balken einen Wechsel in der Empfindlichkeit mit sich bringt, den man natürlich vermeiden will. Beim gegenwärtigen Modell wird der Balken immer (nahezu) gleich stark belastet und biegt sich infolgedessen auch (nahezu) immer gleich stark durch. Zu diesem Zweck wird die Last an einem feinen Quarzfaden BH (Dicke etwa 0·005 mm) aufgehängt, der am rechten Balkenende mittelst Selen[1] angekittet wird. Ist der Balken aus Quarzglas, so kann man den Faden unmittelbar an das Balkenende ansetzen, wie unten noch näher ausgeführt werden soll. Am unteren Ende ist der Quarzfaden stärker gehalten und zu einem Häkchen gebogen oder es ist mittelst Selen ein Platinhäkchen angeklebt, an das man die Last hängt. Alle zu wägenden Geräte (Tiegelchen und Filterschälchen) sind mit einem Platindrahtbügel versehen.

[1] Selen ist als gewichtsbeständiger und gut haftender Kitt allen harz- oder wasserglashaltigen Materialien vorzuziehen.

Das linke Balkenende *A* trägt ein Glaskügelchen oder besser einen Platinstift, die als Gegengewicht dienen. Nimmt man es 0·3—0·4 *g* schwer, so kann man (unter Anwendung entsprechender Zusatzgewichte) auch leichtere Objekte wägen. Der Balken wird so hergestellt, daß ein Übergewicht von etwa 5 *mg* einen Ausschlag über die ganze Skala hervorbringt.

Der Balken ruht auf einem Quarzfaden *QQ* (Fig. 15), in dessen Mitte er mittelst Schellack festgekittet ist. (An dieser Stelle ist die Hygroskopizität des Schellacks belanglos.) Die Quarzfäden können vom Mechaniker fertig bezogen oder in der Leuchtgas-Sauerstofflamme hergestellt werden, was man sehr schnell lernt. Die Dicke betrage etwa 0·03 *mm*. Man legt auf jede Zinke der Gabel, die den obersten Teil der Säule *V* bildet, je ein Stückchen braunen Schellacks und schmilzt es durch Erhitzen der Zinke an; dann legt man den Quarzfaden (gleich einer Brücke) über die Zinken, wobei er sich infolge seines Gewichts ein wenig durchbiegt. Damit er nicht so leicht abgleitet, kann man auch vorher in den noch warmen Schellack mittelst des Messers ein paar Kerben eindrücken. Schließlich nähert man dem Schellack ein Zündflämmchen und fixiert damit den Quarzfaden an den Zinken der Gabel. Hierauf folgt die Befestigung des Balkens an dem Quarzfädchen. Man legt ihn so auf das Quarzfädchen und auf die Backen der gehobenen Arretierung, daß er sich in der richtigen Lage befindet, d. h. daß seine Längsrichtung senkrecht zum Quarzfaden steht, und daß das Ende der Zunge mit den Skalenstrichen annähernd parallel läuft. Da der Balken sich bei der Desarretierung senkt, muß die letzte, genaue Einstellung erst später durch entsprechendes Wenden der Skala oder der Gabel geschehen. Natürlich hat man die rechte Seite des Balkens mittelst einer entsprechenden Tara belastet, damit er nicht nach links umkippt. Man legt nun mittelst einer Pinzette ein $\wedge$-förmiges Stückchen Schellack auf die Stelle, wo der Balken den Quarzfaden berührt, und schmilzt dasselbe durch Annähern eines heißen Glasstabes fest. Der Balken wird jetzt im allgemeinen noch nicht die richtige Schwerpunktslage (Empfindlichkeit, Stabilität) haben. Man erreicht sie nach einigem Probieren, und zwar mit Hilfe des oben erwähnten Platinstifts oder indem man den Balken entweder etwas nach aufwärts oder nach abwärts biegt; dies ist durch Annähern eines Zündflämmchens leicht zu erreichen, nur hat man dafür zu sorgen, daß die Biegung keine zu große wird. Am einfachsten ist es, eine passende Unterlage (eingeklemmten Draht oder dgl.) so unter dem Balken anzubringen, daß er sich immer nur um einen ganz kleinen Betrag senken kann. Analog verfährt man beim Aufwärtsbiegen.

Infolge des beschriebenen Verfahrens erscheint der Quarzfaden, der den Balken trägt, nicht gespannt, sondern locker; man vermeidet dadurch anscheinend gewisse Unregelmäßigkeiten, über die *Steele* und *Grant* klagen, und die sie auf die Torsion des Fadens zurückführen.

Eine Abänderung in der Balkenform hat Dr. *Donau* kürzlich erdacht; er stellt mir hierüber folgenden Text zur Verfügung.

c) „Eine abgeänderte Balkenform.[1])

Der eigentliche Balken *C C*¹ (Fig. 16) ist annähernd gleicharmig, ungefähr 7 *cm* lang und besteht aus einem System von untereinander verschmolzenen Glasstäbchen. Am unteren Ende des Mittelstücks *M* ist senkrecht zur Balkenebene ein Glasbügel *B* mittelst Einschmelzglases angeschmolzen. An den nach abwärts gebogenen Enden *D D'* sind unten mittelst einer sehr feinen Feile zwei dünne Rinnen senkrecht zur Balkenebene eingeschnitten (in der Abbildung nicht gezeichnet). An das Ende *C* ist der Zeiger *Z* mit der Gegengewichtskugel *G* in der sonst üblichen Art angeschmolzen, während bei *C'* statt der früheren Aufhängevorrichtung die von *Riesenfeld* und *Möller*[2]) eingeführte „Torsionsschneide" angebracht ist. Diese besteht im wesentlichen aus einem etwa 3 *cm* langen Glasbügel, zwischen dessen nach abwärts gebogenen Enden *a a'* ein dünner Quarzfaden gespannt ist, an dem in der Mitte ein weiterer Quarzfaden *qu* angeklebt ist, welch letzterer in ein Häkchen *h* ausgeht.

Fig. 16.

Donaus neuer Balken zur Nernstwage.

Zur Herstellung des Balkens werden zwei entsprechend lange, ungefähr ³/₄ *mm* dicke, möglichst gerade Glasstäbchen auf einer Asbestplatte, die z. B. auf einer Schieferplatte ruht, in einer Entfernung von ca. ³/₄ *cm* parallel zueinander aufgelegt. Senkrecht zur Richtung dieser zwei Stäbchen legt man ein drittes von ähnlicher Dicke. Darüber kommt als Beschwerungsmittel ein Metallring von etwa 3 *cm* innerer Weite und einer Breite von 3—4 *cm* (vgl. Fig. 17). Hierauf werden die Kreuzungspunkte miteinander verschmolzen, so daß die drei Stäbe schließlich in eine Ebene zu liegen kommen. Dabei benutzt man zuerst eine Besen-, später (aber mit großer Vorsicht) die Stichflamme des gewöhnlichen Gebläses. Nach dem Abheben des Ringes wird vom Mittelstück *M* bei 1 das hervorragende Stück des Glasstabes gänzlich abgeschnitten, während bei 2 ein etwa 3 *mm* langes Stück stehen bleibt. Der

[1]) Noch nicht veröffentlicht.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie. 21. 131 (1915). Vgl. S. 119.

untere der beiden parallel gerichteten Glasstäbe wird von der Mitte aus nach beiden Seiten bis auf eine Länge von ca. $3^1/_2$ *cm* abgeschnitten. Dadurch, daß man 1 nahe an eine kleine Flamme hält, senken sich die beiden Äste des oberen Stäbchens: sie werden, sobald sie bei 3 und 3' in Berührung mit dem unteren gelangen, mit diesem zu einem Stück verschmolzen (vgl. Fig. 18).

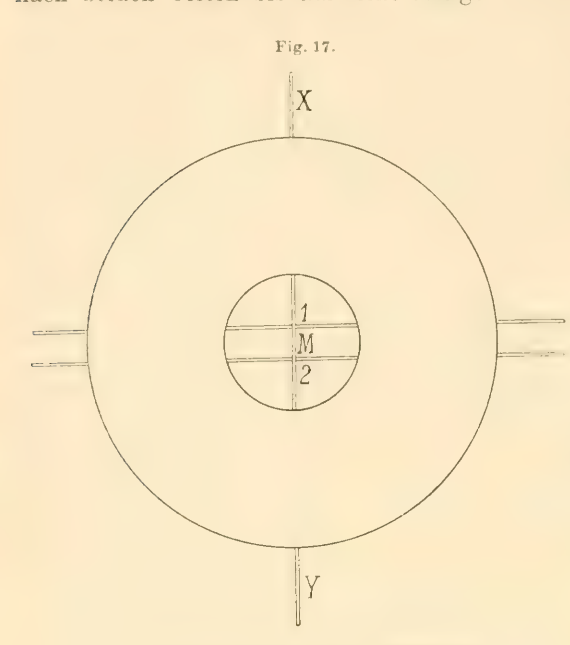


Fig. 17. Anfertigung des *Donau*schen Balkens. I.

Zur Anfertigung des Bügels *B* werden zwei Glasstäbchen senkrecht übereinander gelegt und innerhalb des Ringes in der oben angegebenen Art zu einem kreuzförmigen Stück verschmolzen. Von dem einen Stäbchen läßt man von der Mitte aus je ca. 1 *cm* stehen, vom anderen schneidet man den einen Ast ganz weg, während man vom anderen ein ungefähr 3 *mm* langes Stück übrig läßt. Die beiden gleich langen Äste sind bei *D D'* (vgl. Fig. 18) nach abwärts gebogen, am Ende etwas verdickt und mit den oben erwähnten eingefeilten Rinnen zu versehen.

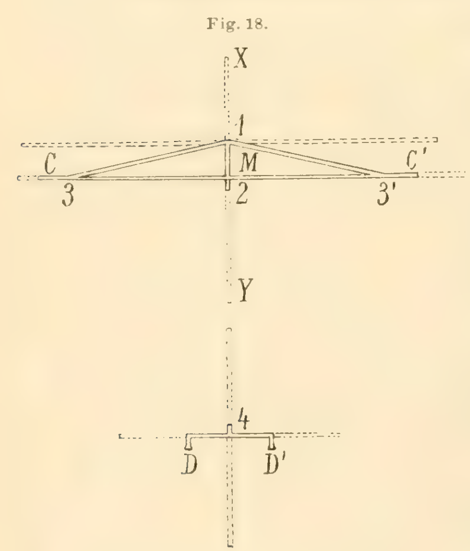


Fig. 18. Anfertigung des *Donau*schen Balkens. II.

Der Bügel *R* für die *Riesenfeld-Möller*sche Torsionsschneide wird in gleicher Weise hergestellt wie der eben beschriebene, nur ist die Spannweite *a a'* (vgl. Fig. 16) um ca. 1 *cm* größer und der mittlere Ansatz um einige Millimeter länger.

Die beiden Bügel *B* und *R* werden nun senkrecht zur Ebene des Balkens und möglichst parallel zueinander an 2 und 3' (Fig. 18) angeschmolzen. Dies kann unmittelbar oder unter Verwendung von etwas (Platin-)Einschmelzglas geschehen. Man verschmilzt weiter den Zeiger *Z* mit der Gegengewichtskugel bzw.

dem Gegengewichtsplatindraht (s. oben) und mit dem Balken, spannt zwischen a und a' einen feinen Quarzfaden und legt nun den fertigen Balken so auf den Quarzfaden Q der Säule Y (Fig. 15), daß derselbe in die beiden Rinnen des Bügels B zu liegen kommt. Dortselbst wird (später) mittelst Schellack eine fixe Verbindung hergestellt. Das Quarzfadenstückchen zwischen D und D' kann nach dem Erstarren des Schellacks mittelst einer Schere vorsichtig weggeschnitten werden. Sodann wird in der Mitte des Quarzfadens zwischen a und a' ein weiterer Quarzfaden qu mittelst Selen angeklebt. Das Ende dieses Fadens geht in einen kleinen Haken h aus, der zum Anhängen der Schälchen dient.

Der Hauptvorteil dieses Balkens gegenüber dem unversteiften Balken liegt in der Möglichkeit, die Wage stärker zu belasten als bisher, ohne ein Durchbiegen des Balkens befürchten zu brauchen."

Ein weiterer bemerkenswerter Vorteil besteht darin, daß man Empfindlichkeit bzw. Schwerpunktslage verändern kann, ohne den Balken auf dem Quarzfaden anzukleben, da es zur beiläufigen Orientierung völlig genügt, wenn man den Balken auf den Quarzfaden auflegt. Unter Benutzung eingefeilter Rinnen ist dies eben sehr leicht möglich.

An Stelle der Quarzfäden benutzt *O. Ruff* Wolframdraht[1] von etwa 14 μ Dicke.

d) Ablesungsvorrichtung und Skala.

Zur Ablesung benutze ich an Stelle des früher[2] angegebenen Fernrohres jetzt ausschließlich ein „Ablesemikroskop für Nernstwagen", das von der *Zeiß*schen Werkstätte gebaut wird.[3] „Da Skala und Zeiger der Wage in verschiedenen Ebenen liegen, so mußte eine besondere Anordnung getroffen werden, die es ermöglicht, beide gleichzeitig, d. h. ohne Änderung der Einstellung und in gleicher Vergrößerung auf die im Okular befindliche Mikrometerskala zu projizieren. Dem letztgenannten Zwecke dient eine Objektivblende, welche sich in dem hinteren Brennpunkt (d. h. im Innern des Tubus) befindet und welche das System nach der Objektseite hin telezentrisch macht.[4] Die Öffnung dieser Blende ist so bemessen, daß Skala und Zeiger bei einer mittleren Einstellung noch scharf auf der Skala des Okularmikrometers erscheinen. Die Brennweite des Objektives und die Tubuslänge sind so gewählt, daß ein Teil der Skala der Mikrowage durch das Mikroskop gesehen zehn Teile des Okularmikrometers deckt. Die Stellung des Zeigers kann daher bis auf den zehnten Teil eines Intervalls der Mikrowagenskala abgelesen werden. Zwanzigstel lassen sich noch bequem schätzen."

[1]) Privatmitteilung. — Bezugsquellen: A.-E.-G. Glühlampenfabrik Berlin NW. 87, Sickingenstr. 81; Siemens & Halske, Wernerwerk Berlin, Nonnendamm; Deutsche Gasglühlicht A.-G. Berlin O. 17, Rotherstraße.

[2]) Lehrbuch der Mikrochemie S. 13.

[3]) Der unter Anführungszeichen stehende Text wurde mir von den Zeißwerken zur Verfügung gestellt. Dasselbe gilt weiter unten.

[4]) Vgl. *Abbe*, Ges. Abhandlungen I, 168 (Jena 1904).

Das Mikroskop vergrößert etwa fünfunddreißigmal. Infolgedessen erscheinen die Striche bei den gewöhnlichen (geätzten) Skalen schon ziemlich dick und man muß immer auf den Rand der Striche einstellen.[1] Endlich muß dafür gesorgt werden, daß die Lage, die das Mikroskop der Skala gegenüber einnimmt, immer wiederhergestellt werden kann, falls etwa eine zufällige Änderung eingetreten sein sollte. Man kann zu diesem Zweck z. B. einen Anschlag an der Stativsäule anbringen, der so gestellt wird, daß er die Bewegung des Mikroskops einseitig begrenzt. In dieser Grenzstellung muß immer ein und derselbe Teilstrich des Okularmikrometers mit einem bestimmten Teilstrich der Glasskala übereinstimmen. Die Verschiebung des Mikroskops (Drehung um die Achse *NQ*, Fig. 15) soll mittelst irgend einer Feinstellvorrichtung möglich sein. Hierzu kann der eben erwähnte Anschlag an der Stativsäule dienen, wenn man ihn mit einer passenden Schraube ausstattet. Am einfachsten benutzt man einen Holzkeil, wie er unten bei den hochempfindlichen Nernstwagen abgebildet ist.

Die Striche der (durchsichtigen) Skala sind etwa $^1/_4$ *mm* voneinander entfernt, so daß 200 Striche einen Bogen von beiläufig 5 *cm* Länge bilden. Da die Spitze des Zeigers 17—18 *cm* vom Quarzfaden (der Umdrehungsachse *QQ* des Balkens) entfernt ist, beträgt die Länge der Skala etwa 17 Bogengrade.

Die Beleuchtung der Skala vermittelt ein hinter ihr aufgestelltes Spiegelchen (vgl. Text und Figur beim empfindlicheren Modell S. 105 u. 109).

e) Die Wägeschälchen.

Zu jeder Nernstwage gehören eine Anzahl Glühschälchen und Filterschälchen[2]), die man sich nach dem S. 105 beschriebenen Preßverfahren herstellt, und die man durch Zufügen von Folie oder durch Beschneiden so austariert, daß sie einen Ausschlag von nur wenigen Teilstrichen hervorrufen. So kann man die Skala immer gut ausnützen. Ein oder zwei Schälchen benützt man zum ständigen Kontrollieren des Nullpunkts. Ihr Gewicht kann so bemessen sein, daß der Balken beim Senken der Arretierung nur ganz kleine Schwingungen ausführt; man spart damit an Zeit. Ein solches „Kontrollschälchen" soll für gewöhnlich immer an der Wage hängen, die, wenn sie an einem ruhigen Ort steht, nicht arretiert zu sein braucht. Bevor eine Wägung gemacht wird, überzeugt man sich durch einen Blick ins Mikroskop von der Richtigkeit der Ruhelage. Eventuell verbessert man sie durch Betätigung der Fußschraube rechts. Hierauf wird arretiert. Nun wird weiters das zu wägende Schälchen auf ein langstieliges Nickel- oder Messinglöffelchen gesetzt, das selbst reichlich lang genug ist, um nötigenfalls beiden Schälchen Raum zu bieten (Fig. S. 112). Man öffnet hierauf

[1]) Besser als geätzte Skalen sind die unten zu erwähnenden gravierten Skalen, die man bei optischen Firmen herstellen lassen kann.

[2]) Über den Gebrauch der Filterschälchen vgl. mein Lehrbuch der Mikrochemie. S. 54 ff. (Wiesbaden 1911) oder *Donaus* Arbeitsmethoden. S. 49 ff. (Stuttgart 1913.)

den Glasschieber F (Fig. 15), führt den Löffel ein, hebt das Kontrollschälchen ab und hängt das „Arbeitsschälchen" ein. Dann wird der Schieber geschlossen, die Arretierung gelöst und die Wage abgelesen, nachdem sich der Balken völlig oder fast völlig beruhigt hat. Ist die Wägung geschehen, so werden die Schälchen wieder gewechselt; man senkt hierauf die Arretierung und läßt das Kontrollschälchen bis zur nächsten Wägung an seinem Häkchen hängen.

f) Eichung der Nernstwage.

Da Ausschlag und Übergewicht nur in einem Teile der Skala proportional sind, muß die Nernstwage geeicht werden. Man sucht zu diesem Zweck zuerst denjenigen Bereich der Skala, in dem die beste Proportionalität herrscht, denn in diesem Gebiete sollen die Eichgewichte gewogen werden. Die Auffindung des gedachten Gebietes ist mittelst einiger Rückstandsbestimmungen leicht möglich. Zweckmäßig wählt man eine Substanz mit rund 50% Rückstand, z. B. goldchlorwasserstoffsaures Guanidin CH_5N_3. $HAuCl_4$, das beim Glühen 49·4% Gold hinterläßt. Aber auch andere Eichsubstanzen sind brauchbar, z. B.

	Rückstand
Natürlicher Gips $CaSO_4 . 2H_2O$	79·1% $CaSO_4$
Platinchlorwasserstoffsaures Chinolin $(C_9H_7N)_2 . H_2PtCl_6 . 2H_2O$	27·7% Pt
*Mohr*sches Salz $Fe(NH_4SO_4)_2 . 6H_2O$	20·4% Fe_2O_3
Quecksilberoxydulchromat Hg_2CrO_4 . . . ca.	14 % Cr_2O_3.[1]

Man bringt ein Platinbügelschälchen mit Deckel durch Zusatz von Platintara auf das erforderliche Gewicht, so daß die Wage beim ersten Versuch zwischen 0 und 10, beim zweiten zwischen 50 und 60, dann zwischen 100 und 110, endlich zwischen 150 und 160 ausschlägt. Das Schälchen wird hernach mit einer Substanzmenge beschickt, die etwa 50 Teilstrichen entspricht; hierauf wird geglüht und endlich wieder gewogen. Über einige Vorsichtsmaßregeln und die erforderliche einfache Apparatur ist das Notwendige auf S. 116 zu finden. Um an Tararbeit zu sparen, kann auch folgendermaßen verfahren werden: Man bringt das Schälchen annähernd auf 0, gibt dann Guanidingoldsalz hinein, so daß das Gewicht 60—70 Teilstrichen entspricht, und glüht [2] hierauf; der Rückstand entspricht nun 30—35 Teilstrichen. Man bringt jetzt wieder vom Goldsalz hinein, so daß der Ausschlag nunmehr 100 Teilstriche beträgt, usw. So erfordert jede Bestimmung nur zwei Wägungen, da der Rückstand der

---

[1] Siehe unten Seite 112.

[2] Da beim Erhitzen dieses Goldsalzes schwerflüchtige melloneartige Stoffe entstehen, ist etwa 5 Minuten langes Glühen notwendig, dabei darf der Goldschmelzpunkt nicht erreicht werden; am besten bringt man das Platinschälchen in einen Porzellantiegel von 10—15 cm^3. Ebenso darf man beim *Mohr*schen Salz nicht zu kurz glühen, auch muß für guten Luftzutritt gesorgt werden. Sonst genügen meist 1—2 Minuten.

nten Bestimmung als Tara für die n + 1te Bestimmung dient. Behufs Reinigung läßt man das Schälchen in einer warmen Lösung von rotem Blutlaugensalz und Zyankalium liegen, die das schwammige Gold leicht aufnimmt. Die weitere Reinigung geschieht, wie gleich angegeben werden wird.

Zu den Eichversuchen selbst verwendet man eine Anzahl, z. B. 5 bis 6 Platindrähte, deren Gesamtgewicht annähernd der vollen Skala entspricht. Man benutzt Draht von etwa 0·1 *mm* Dicke [1] oder (s. unten) wohl auch Folie von z. B. 0·0025 *mm*. Nach dem Zuschneiden gibt man den Drähten passende Biegungen, so daß sie bequem mit der Pinzette gefaßt und sicher voneinander unterschieden werden können. Zur Reinigung kocht man sie (wie alle Platingeräte, die zur Wägung gelangen sollen) mit verdünnter Salpetersäure, spült mit Wasser ab und legt sie auf Filtrierpapier. Schließlich werden sie im rauschenden Bunsenbrenner geglüht. Diese Operationen können auch mit den schon gewogenen Drähten wiederholt werden, falls man z. B. eine Verunreinigung mit Staub vermutet, man darf aber dann nur Rotglut anwenden, da das Platin (s. S. 113) bei Weißglut erheblich an Gewicht verliert.

Die Eichgewichte werden nunmehr zuerst einzeln gewogen, und zwar benutzt man hierzu, wie schon bemerkt, dasjenige Gebiet der Skala, in dem die Rückstandsbestimmungen die besten Werte ergeben haben. Es kann dies natürlich ebensogut der Anfang wie das Ende oder die Mitte der Skala sein. (Letzteres wird bei einem gut angefertigten *Donau*schen Balken [S. 97] zutreffen.) Die Eichung selbst geschieht durch Wägung der Gewichte in entsprechenden Zusammenstellungen, wie das Beispiel zeigt, das bei der Riesenfeldwage (S. 119) angeführt erscheint. Dort ist auch ersichtlich, wie man verfahren kann, wenn man etwa von Anfang an überhaupt nur mit Drähten arbeiten und keine Rückstandsbestimmungen machen will.

II. Nernstwagen mit größerer Empfindlichkeit. [2]

a) Modell *A*, Genauigkeit 0·0001 *mg*.

1. Vorbemerkung. Versucht man bei der gewöhnlichen Nernstwage die Empfindlichkeit durch Verlegung des Balkenschwerpunktes zu steigern, so wird dadurch kein Vorteil erreicht, da die Veränderlichkeit der Nullage eine Wägung auf weniger als ein Mikrogramm kaum möglich macht. [3] Das störende Moment sind dabei [4] hauptsächlich die **Luftströ-**

[1] Gewicht von 1 *cm* Pt-Draht:

0·1 *mm* Durchmesser . . . . 1·7 *mg* oder 1 *mg* = 6 *mm*
0·05 „ „ . . . . 0·43 „ „ 1 „ = 23 „

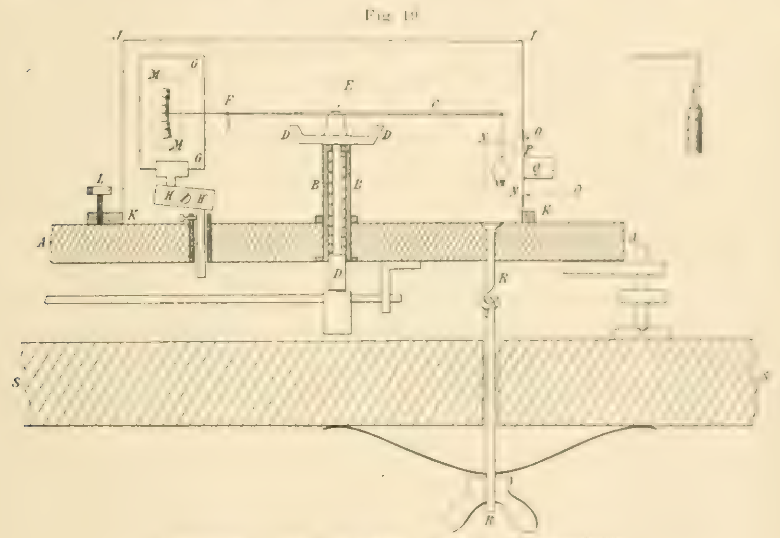
[2] Monatsh. f. Chemie. **36**. S. 412 (1915).

[3] Dadurch, daß man jede Wägung zwischen zwei Nullpunktsbestimmungen einschaltet, kann man in mühsamer Weise wohl Wägungen bis auf etwa 0·3 γ ausführen.

[4] Wie ich auf der Naturforscherversammlung Wien 1913 hervorgehoben habe, vgl. Verhandlungen, 2. Teil, 1. Hälfte, S. 277.

mungen im Innern des Gehäuses. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man die Wage einseitig erwärmt: Annäherung des Beobachters, Anzünden einer Flamme oder elektrischen Lampe oder gar eine Berührung des Gehäuses mit der Hand bringen starke Verschiebungen der Ruhelage hervor. Auch der Betrieb der Zimmerheizung spiegelt sich unter Umständen in den Bewegungen des Zeigers ab.[1] Wie *O. Brill*[2] mitteilte, haben ihn bereits vor längerer Zeit ähnliche Erwägungen veranlaßt, eine verfeinerte Nernstwage zu konstruieren, doch ist deren Beschreibung bisher nicht erschienen. Auch *Steele* und *Grant* haben eine derartige Erfahrung gemacht, denn sie bemerken ausdrücklich, daß man die Lichtquelle (Nernstlampe), welche die Ablesung vermittelte, nur ganz

Fig. 19.



Hochempfindliche Nernstwage, Modell A. Längsschnitt.

kurze Zeit wirken lassen durfte. Aus diesen Gründen haben die beiden Forscher das Glasgehäuse bekanntlich durch ein kleines Metallgehäuse ersetzt. Es schien sehr naheliegend, diese Erfahrungen auch auf die Nernstwagen zu übertragen und danach ergab sich die folgende Konstruktion, bei der gegenüber der ursprünglichen Nernstwage vor allem die Abänderung ins Auge fällt, daß an Stelle des gebogenen ein annähernd gerader Balken zur Anwendung gelangt. Man erspart dadurch an Raum und bringt auch mehr Symmetrie in das System.

2. Die Wage. Auf einer Schieferplatte *A* (Fig. 19) von 20 *cm* Länge und Breite ist eine 5 *cm* hohe Säule *B* angebracht, die in der üblichen

[1] Mit dem an anderer Stelle (s. S. 58) erwähnten Lüften des Gehäuses habe ich bei den Nernstwagen gleichfalls gute Erfahrungen gemacht. Vor Beginn einer Versuchsreihe empfiehlt es sich, den Gehäuseschuber 5—10 Minuten lang offen zu lassen.

[2] Naturforscherversammlung Wien, l. c.

Weise, d. h. auf einem horizontalen Quarzfaden *E*, den Balken *C* trägt und die auch die Arretierungsvorrichtung *D* beherbergt. Der Balken ist aus einem Quarzstäbchen von 0·4 *mm* Dicke und ca. 10 *cm* Länge verfertigt, dessen linkes Ende zu einer feinen Spitze, dem Zeiger, ausgezogen wird.[1] Etwas mehr gegen die Mitte zu befindet sich der mit Selen aufgekittete Platinreiter *F*, der das Gewicht der linken Balkenhälfte entsprechend vergrößert und den Schwerpunkt tiefer legt.[2] Das Gewicht des so adjustierten Balkens beträgt etwas mehr als 50 *mg*. Am rechten Ende des Balkens sehen wir ein Quarzglashäkchen, das an einem Quarzfaden hängt.

Dieses Gehänge, das von *Steele* und *Grant* bei ihrer feinen Wage eingeführt wurde, ist nicht schwer herzustellen, wenn man (vgl. die Nebenfigur) das Balkenende mit einer sehr kleinen Sauerstoffstichflamme erhitzt, dann das vorbereitete Quarzhäkchen ansetzt und den Faden in der Längsrichtung der Flamme an deren Rand auszieht. Nach einigem Probieren wird man den Faden in genügender Feinheit (unter 0·005 *mm*) erhalten. An der Art, wie das Häkchen bei leichtem seitlichen Stoß tanzt und sich dreht, erkennt man die richtige Fadenstärke auch mit unbewaffnetem Auge.

Wichtig ist, daß der dünne Teil des Quarzfadens möglichst nahe an der Anschmelzstelle beginnt.

Die Skala ist auf Glas *(G)* graviert[3]; sie umfaßt etwa 60 Teilstriche zu etwa $^1/_4$ *mm*. Der Wert der einzelnen Intervalle muß mittelst des Mikroskops ausgemessen werden, wenigstens wiesen zwei von renommierten Firmen bezogene Skalen nicht die genügende Genauigkeit auf, um unmittelbar verwendet werden zu können. Die Glasskala wird von einer einfachen Vorrichtung getragen, die eine Verschiebung nach allen in Betracht kommenden Richtungen gestattet: zwei Kugelgelenke *H* auf einem verschiebbaren Messingstift erfüllen diesen Zweck.

Das Gehäuse *J* ist aus dünnem Kupferblech verfertigt und am unteren Rand mit einem eben geschliffenen Metallrahmen *K* verlötet, so daß man es nach dem Einfetten dicht auf die Schieferplatte aufsetzen kann. Die Schraube *L* ermöglicht (nach *Steele* und *Grant*) das stoßfreie Abheben. Das Gehäuse besitzt mehrere Öffnungen in den Wänden: zwei einander gegenüberliegende Fenster ermöglichen das Anvisieren und die Beleuchtung der Skala; sie befinden sich in der Vorder-, bzw. Rückwand (in der Zeichnung ist nur das rückwärtige bei *M* punktiert angedeutet). Zum Verschluß dient beim vorderen Fenster ein entsprechend großes (40 × 20 *mm*) „Deckgläschen“, beim rückwärtigen eventuell ein Objektträger, welche beide mittelst Kanadabalsams am Metall festgeklebt werden. Ein drittes Fenster *N* (rechts rückwärts) dient zur Beleuchtung des einzuhängenden Schälchens, eine vierte Öffnung *O* zum Einführen und Herausnehmen des-

[1] Bequemer ist es, den Zeiger, einen Quarzfaden, an dem Balken mittelst Selen anzukitten.

[2] Zu gleichem Zwecke kann man auch nötigenfalls den Balken ein wenig verbiegen.

[3] Nicht geätzt, wie beim gewöhnlichen Modell.

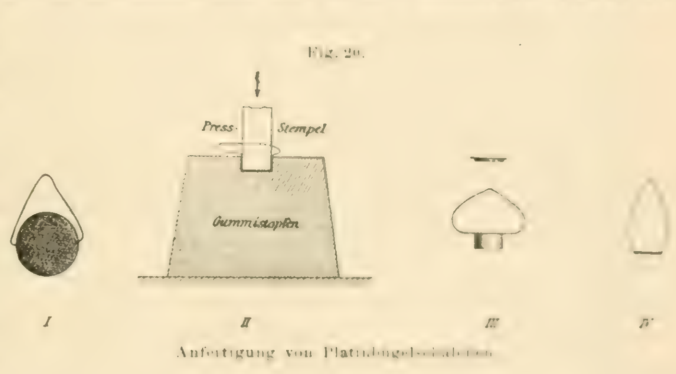
selben. Diese letztere Öffnung kann mittelst eines aufgeschliffenen Schiebers *P* verschlossen werden. (Damit er im gehobenen Zustand nicht von selbst herabgleitet, kann man ihn zwischen kleinen Schienen führen und mit einer passenden Nase versehen, die sich beim Hochstand auf die eine Schiene legt oder dgl.) Der Schieber *P* trägt einen Korkgriff *Q*. Die Dimensionen des Gehäuses sind: Länge 12 *cm*, Breite 4½ *cm*, Höhe 8 *cm*. Mittelst zweier Schraubenklemmen kann es auf der Platte *A* fixiert werden.

Zur Beleuchtung von Skala und Arbeitsschälchen dienen auch noch zwei oder drei Spiegel: der eine befindet sich hinter dem Fenster *M*, der zweite (und dritte) in der Nähe der Öffnungen *N* und *O*; auf der Photographie (Fig. 22) ist deutlichkeitshalber nur ein Spiegel aufgenommen. Als Lichtquelle dient Tageslicht oder eine matte elektrische (z. B. Osram-) Lampe mit emailliertem Schirm.

Mittelst der Vorrichtung *R* ist das Instrument an der Konsolplatte *S* befestigt.[1] Doch ist zu bemerken, daß sich *R* in Wirklichkeit etwa in der Mitte der Schieferplatte befindet und nicht, wie in der Figur gezeichnet, seitlich.

Zum Trocknen des Innenraumes dient Ätzkali, zur Vermeidung der Ansammlung elektrischer Ladungen etwas Pechblende.

Fig. 20.



Anfertigung von Platinbügelschälchen.

3. Als Gefäße für die quantitativen Bestimmungen verwende ich kleine Platintiegel mit angeschweißtem Bügel, die in folgender Weise nach dem von Dr. *Donau*[2] angegebenen Verfahren leicht herzustellen sind. Man schlägt aus Platinfolie von 0·008 *mm* Dicke ein lochfreies, kreisrundes Scheibchen von 8 *mm* Durchmesser aus und schweißt einen Draht von 0·1 *mm* Dicke und 2—2½ *cm* Länge an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen an (Fig. 20, I). Hierauf preßt man z. B. mittelst eines Glasstabes als Stempel und mittelst eines Kautschukpfropfens als Unterlage ein Schälchen von 4 *mm* Durchmesser und 2 *mm* Höhe (II) und biegt schließlich den Draht in der entsprechenden Weise (III). Als Deckel dient ein Scheibchen aus 0·0025 *mm* starker Folie, das durch eine ähnliche Preßoperation die Gestalt eines Platintiegeldeckels erhalten hat (III). Diese Gefäße bilden die „Arbeitsschälchen". In analoger Weise verfertigt man das „Kontrollschälchen" (IV). Zweckmäßig ist es, zwei Kontrollschälchen

[1] Vgl. S. 58.
[2] Monatshefte für Chemie. 32, 31 (1911).

zu benutzen, eines zum ständigen Gebrauch und eines zu zeitweiser Überprüfung. Ihr Gewicht betrage, gleich dem des Arbeitsschälchens, etwa 15 *mg.*[1])

Die Justierung dieser Schälchen nimmt anfangs ziemlich viel Zeit in Anspruch. bald aber erhält das Auge die notwendige Übung. Beim ersten Schälchen ist man natürlich auf das Probieren an der Mikrowage angewiesen. Zweckmäßig ist es. an das Quarzhäkchen (am rechten Balkenende) zunächst ein Platindrahthäkchen anzuhängen, man hat dann ein Stück mehr. an dem sich Gewichtsänderungen vornehmen lassen (siehe übrigens den Abschnitt „Eichung"). Die weiteren Schälchen werden zuerst auf einer 0·01 *mg* angebenden Analysenwage austariert, indem man entweder Folie hinzufügt, die dann später angeschweißt wird, oder mittelst der Schere abschneidet. Dann erst erfolgt, wenn nötig, die Justierung mittelst der Mikrowage. Ist das Schälchen um einige Mikrogramm zu schwer, so glüht man es eine Zeitlang (siehe unten) im Rande der Bunsenflamme. ist es hingegen um weniges zu leicht, so bringt man einen Tropfen verdünnte Platinchloridlösung darauf, dampft ab und glüht einen Augenblick kräftig. Da die Schälchen bei der Reinigung oft an Gewicht verlieren, kommt die letztere Notwendigkeit häufig vor.

4. Das Ablesemikroskop ist im wesentlichen das oben bei der gewöhnlichen Nernstwage erwähnte, nur wurde es zum Zwecke der genaueren Ablesung mit einem Okularschraubenmikrometer ausgestattet und von den Zeißwerken auf Grund weiterer Versuche folgendermaßen umgeändert[2]): „Da das abzubildende Objekt aus einer Teilung und einem dünnen zylindrischen Zeiger besteht, so genügt es, wenn die abbildenden Strahlenkegel nur in einem Azimut — senkrecht zu dem Zeiger — genügend stark telezentrisch abgeblendet werden. Man erzielt dies dadurch, daß man die kreisförmige Blende im hinteren Brennpunkt des Objektivs durch einen **Spalt** ersetzt, dessen Breite dem Durchmesser der runden Blende gleich ist. Man erzielt dadurch — passende Beleuchtung vorausgesetzt — eine beträchtliche Steigerung der Helligkeit. Dieser Vorteil wird allerdings dadurch erkauft, daß, wenn das Mikroskop z. B. auf eine zwischen Zeiger und Teilung in der Mitte liegende Ebene eingestellt wird, wohl die Ränder des Zeigers und der Striche ausreichend scharf auf die Teilung des Okularmikrometers projiziert werden, aber nicht mehr deren Enden. Für das Ablesen der Zeigerstellung ist das aber belanglos.

Zeiger und Striche heben sich nur dann möglichst dunkel von dem hellen Sehfeld ab, wenn die Beleuchtung so geregelt wird, daß von vornherein nur diejenigen Strahlen auf das Objekt fallen, welche durch die Spaltblende hindurchgehen können, diese Strahlen aber vollständig. Eine solche Beleuchtung erzielt man durch einen **Kondensor,** der mit einer passenden Blende versehen ist. Der Kondensor besteht aus einer Plan-

[1]) Bezüglich der genaueren Gewichte von Arbeits- und Kontrollschälchen vgl. das bei der gew. Nernstwage S. 100 Gesagte.

[2]) Bedeutung des Anführungszeichens wie oben S. 99.

konvexlinse, die die gewölbte Fläche dem Objekt zukehrt. In ihrem vorderen Brennpunkt ist eine spaltförmige Blende angebracht. Die Achsen von Objektiv und Kondensor müssen zusammenfallen, die Spaltblenden beider müssen parallel stehen und die Abmessungen beider Blenden in demselben Verhältnis stehen wie die Brennweiten von Kondensor und Objektiv: dann wird die Spaltblende des Kondensors genau in die Spaltblende des Objektivs abgebildet und die oben gestellte Forderung ist erfüllt. Zweckmäßig wählt man jedoch die Spaltblende des Kondensors etwas größer, als es die Theorie erfordert. Das schadet nicht viel und man erspart sich eine peinlich genaue Zentrierung der beiden Systeme gegeneinander. Auch wird dadurch der Einfluß, den die Abbildungsfehler der einfachen Plankonvexlinse haben könnten, aufgehoben.

Die Lichtquelle ist vor dem Spalt in geeigneter Entfernung anzubringen; es ist darauf zu achten, daß sie ausreichend groß ist. Das untersucht man in der bekannten Weise, indem man das Okular des Ablesemikroskops entfernt und in den Tubus hineinblickt. Die Objektivlinse muß dann, soweit sie durch die Spaltblende hindurch sichtbar ist, vollkommen gleichmäßig hell sein.

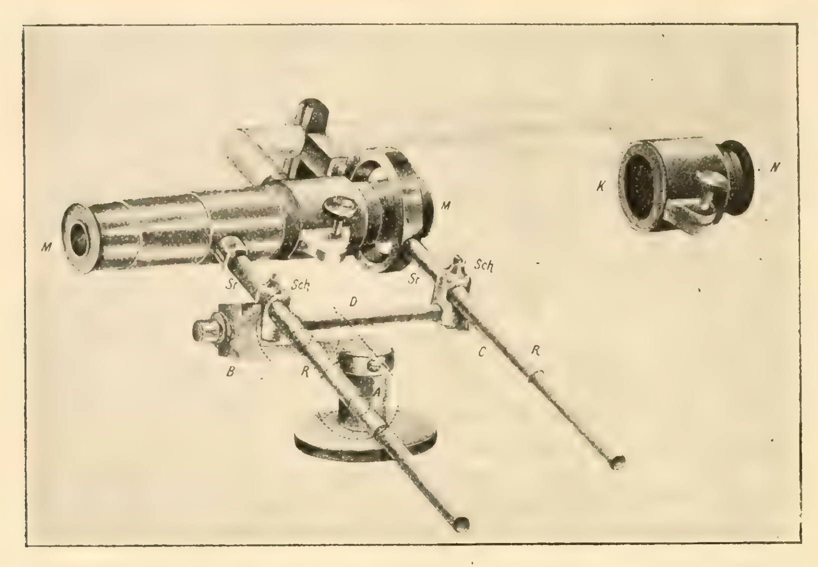
Wenn der Kondensor richtig zentriert ist, so sieht man auch von den Rändern der Kondensorlinse bei diesem Versuche nichts. Auf diese Art prüft man also zugleich die Stellung der Blenden. Kondensor und Mikroskop können um die optische Achse gedreht werden. Dreht man beide so weit, daß die Spaltblenden senkrecht zu den Strichen der Teilung und zum Zeiger verlaufen, so werden das Bild der Teilung und das Bild des Zeigers nicht mehr gleichzeitig scharf. Man muß vielmehr für beide verschieden einstellen. Diese Stellung der Blenden wird man daher wählen, um vorerst einmal das Mikroskop schätzungsweise auf eine mittlere, zwischen Zeiger und Teilung liegende Ebene einzustellen."

Mit Rücksicht auf das größere Gewicht des Ablesemikroskops mußte das Stativ[1] (vgl. die Fig. 21) etwas stärker gewählt werden. Die Säule *A* ist ganz vorn auf der Schieferplatte fixiert. Auf ihr sitzt die Gabel *Bt*, die die Achse *D* trägt, die zwischen Spitzen gelagert ist. Das Mikroskop *M* und der Beleuchtungskondensor *K* (nebst der nicht sichtbaren Spaltblende *N*) werden von den beiden Stangen *St* getragen. Damit man die Vorrichtung nötigenfalls für verschiedene Zeigerlängen benutzen kann, lassen sich die Stangen *St* in den Röhren *R* nach Lüftung der Schräubchen *Sch* entsprechend verschieben. Während der Ablesung muß das Mikroskop natürlich fixiert werden, da man sonst nicht am Okularschraubenmikrometer (in der Fig. 21 durch ein gewöhnliches Okular ersetzt!) manipulieren könnte. Hierzu dient der schon oben (S. 100) erwähnte Holzkeil, der einen recht kleinen Winkel besitzt. In der Photographie (Fig. 22) sieht man ihn rechts stehen, beim Gebrauch wird er an passender Stelle von links nach rechts

[1] Dasselbe wurde mir, gleich vielen anderen feinmechanischen Arbeiten, vom Mechaniker des Grazer physiologischen Universitäts-Institutes Herrn C. [illegible] geliefert.

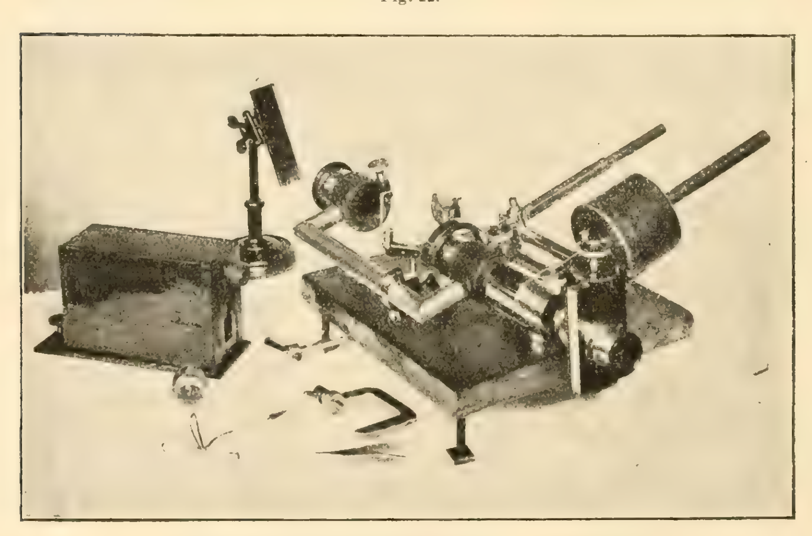
zwischen Mikroskoptubus und Schieferplatte geschoben. Dieses einfache Hilfsmittel hat sich völlig ausreichend erwiesen. Um die vom Kopf des

Fig. 21.



Ablesemikroskop und Beleuchtungskondensor zum Modell A.

Fig. 22.



Hochempfindliche Nernstwage. Modell A. Gesamtansicht.

Beobachters ausgehenden Wärmestrahlen möglichst abzuhalten, schiebt man auf den Tubus hinter das Okular einen (im Bilde weggelassenen) leichten

Papierschirm von 15—20 *cm* Durchmesser. Das auf der Photographie sichtbare Gegengewicht (in Fig. 21 punktiert angedeutet) balanziert das Mikroskop nicht völlig aus, so daß letzteres stets mit leichtem Druck auf dem Keil ruht.

Man erkennt auf dem Bilde (Fig. 22) das abgehobene Gehäuse mit geöffnetem Schieber. Die Skalenplatte ist deutlich zu sehen, der Balken eben noch, Arbeitsschälchen und das zugehörige Aufhängehäkchen können kaum wahrgenommen werden.

5. Empfindlichkeit. Bei den Versuchen mit dem beschriebenen Modell zeigte sich, daß man bei einer Empfindlichkeit von

1 Teilstrich der Mikrowagenskala = 4 γ

noch eine völlig entsprechende Konstanz der Nullage erzielen konnte. Bei Anwendung des Okularschraubenmikrometers, welches $^1/_{50}$ eines Skalenintervalls abzulesen erlaubte, ergab sich für einen Teilstrich der Trommel eine Empfindlichkeit von 0·08 γ oder abgerundet von

0·0001 *mg*.

Übrigens ließ sich auch ein halbes Trommelintervall am Schraubenmikrometer noch gut wahrnehmen und im mikroskopischen Bild beurteilen, so daß die maximale Leistung etwa dem halben angegebenen Betrag entspricht.

Die Schwingungsdauer (von einem Umkehrpunkt zum anderen) beträgt $1^1/_2$ Sekunden. Die Beruhigung des Balkens tritt bei vorsichtigem Senken der Arretierung nach einer Minute ein.

a) Modell *B*, Genauigkeit 0·0003 *mg*.

Bei dem etwas weniger empfindlichen Modell wurden andere Abmessungen gewählt. Der Quarzbalken ist aus einem 0·5 *mm* dicken Stäbchen verfertigt und ungleicharmig, d. h. der linke (Zeiger-) Arm beträchtlich länger als der rechte Arm, der die Last trägt. Annähernd beträgt die Länge des

rechten Armes . . . . 7·5 *cm*
und die des linken Armes . . . . 17 *cm*.

Das Okularschraubenmikrometer ist entbehrlich, was die Manipulation etwas vereinfacht (und den Preis erheblich vermindert), da man mit dem gewöhnlichen Okularmikrometer gut auskommt. Die Tubuslänge wird wie oben beim weniger empfindlichen Modell so bemessen, daß sich ein Teilstrich der Mikrowagenskala auf zehn Teilstriche des Okularmikrometers projiziert. Ein Beleuchtungskondensor erwies sich unnötig, nur die Anbringung einer einfachen Blende erschien zweckmäßig. Sie besteht z. B. aus einem Stück schwarzen Kartons mit einer kreisrunden — besser spaltförmigen — Öffnung. Damit die Blende den Bewegungen des Ablesemikroskop

folgt, ist sie mittelst eines gebogenen Drahtes mit ihm verbunden. Ferner erwies sich die Anbringung des oben erwähnten Papierschirmes zur Abhaltung der vom Beobachter ausgehenden Wärmestrahlen notwendig. Die Abbildung (Fig. 23) soll von der Anordnung eine Vorstellung geben. Zu bemerken wäre etwa noch, daß die beiden Fenster links und rechts nur sehr undeutlich zu sehen sind; der Beleuchtungsspiegel für das Arbeitsschälchen wurde bei der Aufnahme gewendet, damit die Einrichtung auf der Rückseite erkennbar wird.

Das Wagegehäuse ist $28\frac{1}{2}$ *cm* lang, $5\frac{1}{2}$ *cm* breit und 10 *cm* hoch. Die Anwendung eines Glasgehäuses, das ja bequemer wäre und gefälliger aussehen würde, verbietet sich, wie wiederholt festgestellt wurde, durch die oben erwähnten Temperatureinflüsse.

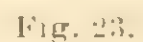
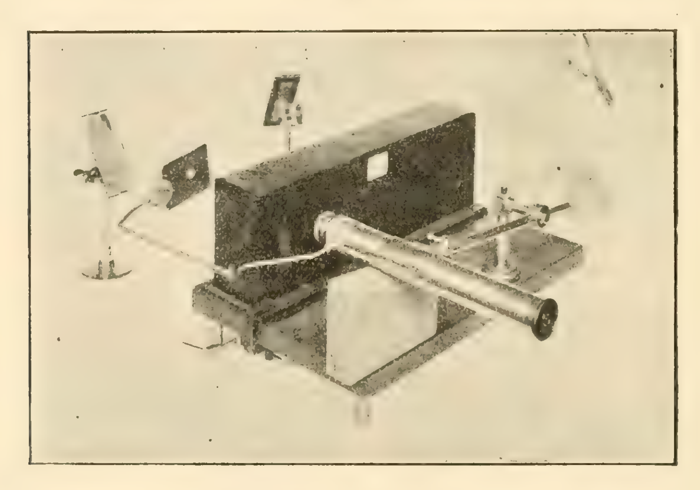


Fig. 23.



Empfindliche Nernstwage, Modell *B*.

Die Empfindlichkeit wurde so reguliert, daß ein Teilstrich der Glasskala ca. 6 γ entsprach; da man im Okularmikrometer $^1/_{10}$ eines solchen Intervalls ablesen und $^1/_{20}$ verläßlich schätzen konnte, betrug die Genauigkeit 0·3 γ oder

0·0003 *mg*.

Die (gravierte) Skala hatte die Abmessungen wie beim gewöhnlichen Modell; ich brauchte dieselbe nicht auszuwerten wie bei Modell *A*. Die Gefäße können in der oben beschriebenen Weise gepreßt werden. Bequemer sind Tiegelchen aus porenfreier (elektrolytischer) Folie, die mir von Heraeus (Hanau) geliefert wurden. Ihr Gewicht ist ca. 50 *mg* ohne Deckel. Die Schwingungsdauer beträgt etwa 2 Sekunden, die Beruhigung des Balkens tritt nach 3 Minuten ein.

Eichung und Gebrauch der Wagen.

(Vgl. auch S. 101.)

Vor Durchführung der Eichversuche soll man wieder durch ein paar Rückstandsbestimmungen feststellen, in welchem Gebiet der Skala die Ausschläge die beste Proportionalität aufweisen, da die Eichgewichte in diesem Gebiete zu wägen sind. Oft wird dieser Skalenbereich den Ansprüchen des Arbeitenden überhaupt genügen und er kann sich die etwas mühsamen Eichversuche ganz ersparen, wenn die Brauchbarkeit des Instrumentes durch eine Reihe weiterer Rückstandsbestimmungen, z. B. mit den oben angegebenen Eichsubstanzen, erwiesen ist. Bei dem Modell *A* war dies bei vier Aufstellungen zweimal der Fall. Modell *B* arbeitet zwischen den Skalenstrichen 0 und 100, d. i. über die halbe Skala, gleichfalls proportional.

Die Eichung geschieht übrigens nach dem von *Nernst*, bzw. *Rosenfeld* und *Möller* angegebenen Verfahren, worüber das Nähere S. 121 zu finden ist.

Da Drähte von so kleinen Dimensionen leichter verloren gehen, benutze ich Stückchen von Folie (Dicke 0·0025 *mm*), die auch bequemer zu markieren sind, indem man ihnen die Form von Dreiecken, Rechtecken usw. gibt. Die etwas größere Mühe, die das Egalisieren auf ähnliches Gewicht mit sich bringt, wird durch die angegebenen Vorteile ausgeglichen. Die Gewichtchen müssen natürlich möglichst vor Staub geschützt aufbewahrt werden, auch empfiehlt es sich, sie vor jedesmaligem Gebrauch schwach auszuglühen. Am bequemsten ist es, jedes Gewichtchen in einen Halbkubikzentimeterporzellantiegel[1]) zu legen und diese Tiegelchen an markierte Stellen unter eine Glasglocke zu stellen. Wird ein Gewicht gebraucht, so bringt man den betreffenden Tiegel auf einen Platinlöffel, den man bis zum Rotwerden erhitzt. Nach dem Abkühlen des Tiegelchens wird das Gewicht an der aufgebogenen Ecke mit einer feinen Stahlpinzette (mit glatten Spitzen) zart gefaßt und an die gewünschte Stelle gebracht. Bei Modell *A* sind die Gewichte so klein, daß man die angegebenen Manipulationen teilweise unter dem Mikroskop ausführen muß. Dies verursacht gar keine besondere Mühe, wenn man sich eines binokularen Instrumentes bedient. Die Resultate der Eichung werden auf Millimeterpapier aufgetragen; meist ist der Verlauf der Kurve ein sehr einfacher, ja oft ist sie, wie gesagt, überhaupt entbehrlich.

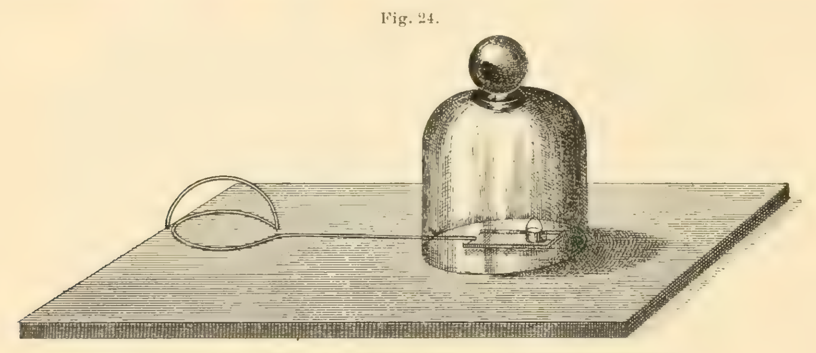
Das Wägen. Vor jeder Wägung wird die Nullage kontrolliert, bzw. wiederhergestellt. Vgl. hierüber das auf S. 100 geschilderte Verfahren. Der daselbst erwähnte, langstielige Metallöffel, auf dem beide Schälchen hintereinander Platz haben, ist von nachstehender Gestalt (Fig. 24). Der eigentliche Löffel und der anschließende Teil des Stieles sind für die hoch-

[1]) Erhältlich bei der kgl. Porzellanmanufaktur Berlin, Wegelystr.

empfindliche Wage aus Platin[1], damit man sie durch Ausglühen reinigen kann. Das Löffelchen ruht für gewöhnlich, beim Transport usw., auf einer dunklen Glasplatte (Farbe gleichgültig) unter einer kleinen Glasglocke, die eventuell einen Ausschnitt am Rand besitzt.

Ich habe mich monatelang bemüht, außer dem oberwähnten *Nernst*schen Eichverfahren, das man das „physikalische" nennen könnte, noch ein zweites „chemisches" anzuwenden, bzw. auszubilden, bei dem nicht nur der relative, sondern auch der absolute Wert der Skalenablesungen ermittelt werden würde. Das Verfahren war das folgende: Eine Mischung, z. B. von Quecksilberjodid und Jodsilber, wurde durch Zusammenschmelzen, Abschrecken und Pulvern hergestellt; sie enthielt etwa 100 Teile der ersteren Verbindung auf einen Teil der letzteren. Das genaue Verhältnis wurde mittelst einer feinen Analysenwage unter Anwendung von mindestens 5 *g* Substanz festgestellt. Hierauf wurde das Arbeitsschälchen auf der Kuhlmannwage und auf der Nernstwage austariert, auf ersterer eine entsprechende Menge der Mischung abgewogen und auf letzterer der Ausschlag bestimmt, den der Jodsilberrückstand hervorbrachte. Leider ist es mir nicht gelungen, auf solche Weise gute Eichkurven zu erhalten, und ich habe nur Ver-

Fig. 24.



Langstieliger Löffel zum Manipulieren mit den Bügelschälchen.

mutungen darüber, ob die Unregelmäßigkeiten auf Ungleichartigkeit in der Zusammensetzung[2]) der Mischung oder auf andere Gründe zurückzuführen sind.

Das chemische Eichverfahren kann natürlich Verwendung finden, um den beiläufigen Wert eines Intervalls der empfindlichen Nernstwage mittelst der gewöhnlichen Analysenwage zu ermitteln. Wenn man nicht das bei der erwähnten Mischung gewünschte Verhältnis 1 : 100 benötigt, sondern nur etwa das von 1 : 7, so kann Merkurochromat als Eichsubstanz empfohlen werden.[3])

Ich habe mit diesem Material das Modell *A* mittelst des Modells *B* geeicht und dabei gut stimmende Werte erhalten.

---

[1]) Aufwand etwa $^1/_2$ *g* für Modell *A*.

[2]) Über die Herstellung von Durchschnittsproben, welche jeweils für eine Mikrowage bestimmter Empfindlichkeit geeignet sind, müßten ausführliche Versuchsreihen gemacht werden.

[3]) Der Niederschlag wird nach dem vorgeschriebenen Waschen mit Merkuronitratlösung noch einige Male mit Wasser gewaschen, getrocknet und gut zerrieben. Bei zwei Proben verschiedener Darstellung fand ich 14·33% und 13·99% Rückstand; die kleine Mühe, ein paar Bestimmungen auszuführen, kann in diesem Fall nicht gut erspart werden. Eine Oxydation des Cr_2O_3 (siehe *Rothaug*, Zeitschr. f. anorg. Chem., 84. 165) scheint unter den hier obwaltenden Umständen nicht einzutreten.

Anhang:

Über Rückstandsbestimmungen mit hochempfindlichen Nernstwagen.[1]

1. Allgemeines.

1. **Platin als Gefäßmaterial.** Aus den Untersuchungen von *Holborn* und seinen Mitarbeitern[2] sowie von *W. Crookes*[3] wissen wir, daß dem Platin in hohen Temperaturen nicht jene Widerstandsfähigkeit zukommt, die man ihm in früherer Zeit wohl allgemein zuschrieb. *Crookes* stellte fest, daß Platingefäße zwar stundenlang auf 900° C erhitzt werden können, ohne sich nachweisbar zu verändern, daß sie aber bei 1300° schon nach relativ kurzer Zeit erheblich an Gewicht verlieren. Da die Arbeitsschälchen im Flammenrand sehr leicht den letzterwähnten Hitzegrad annehmen, ist entsprechende Vorsicht geboten.

Nachstehender Versuch beweist die Richtigkeit des Gesagten in bezug auf die hier in Betracht kommenden Umstände: Ein neues Arbeitsschälchen im Gewichte von 13·0 *mg* (ohne Deckel) verhielt sich beim Glühen folgendermaßen:

5	Minuten	Rotglut im Platinlöffel	konstantes Gewicht
5	„	Gelbglut am Wedekindstäbchen . .	12·9 γ Verlust.
5	„	Rotglut im Platinlöffel	konstantes Gewicht.
5	„	Gelbglut wie oben	4·9 γ Verlust
5	„	„ „ „	4·9 γ

Also betrug die Gewichtsabnahme beim Erhitzen auf Gelbglut:

In den ersten	5 Minuten	0·1 %
„ „ zweiten	5 „	0·04 %
„ „ dritten	5 „	0·04 %

Die größere Gewichtsabnahme beim erstmaligen Erhitzen hängt offenbar mit dem Gehalt des Platins an anderen Metallen der Platingruppe zusammen. **Die Schälchen sollen deshalb vor dem Gebrauch stets eine Zeitlang frei im Bunsenbrenner erhitzt werden. Der Deckel ist getrennt zu erhitzen, da er sonst anschweißt.**

Sehr feine Drähte erleiden entsprechend größere Gewichtsverluste, da sie weit höhere Temperaturen annehmen.

Zahlreiche Versuche wurden unternommen, um die Frage zu entscheiden, ob andere Gefäßmaterialien entsprechende Vorteile ergeben könnten. Ein genügend feuerfestes Gefäßchen würde den Anwendungsbereich der Rückstandsbestimmungen sehr erweitern. Man konnte leichtflüchtige Metallverbindungen, wie Kalisalze, [illegible]

[1]) Monatshefte f. Chemie. 36. S. 427 (1915).

[2]) Wissenschaftl. Abhandlungen der Physik.-Techn. Reichsanstalt. Bd. IV, H. 1. S. 87 oder Sitzungsber. der Königl. preuß. Akad. der Wissensch. 1902 [illegible] phys. Kl. 1903. XII. 245; siehe auch *v. Wartenberg*, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 79. [illegible]

[3]) Proceedings of the Royal Society (London). A. 86. p. 461; Chem. Zentralbl. II. 232 (1912); vgl. auch daselbst I. 1098 (1913) und II. 1126. — An neueren (während des Druckes erschienenen) Arbeiten vgl. auch *G. K. Burgess*, Chem. Zentralbl. II. [illegible] (1915); *Burgess* und *Waltenberg*, daselbst II. 724 (1916); [illegible] daselbst 788; *Mylius* und *Hüttner*, Z. f. anorg. Chemie. 95. 257 (1916).

flüchtigen Oxyden, wie Ätzkalk, durch Erhitzen auf Gelbglut trennen u. dgl. Die betreffenden Versuche sind zwar noch nicht ganz abgeschlossen, doch ermutigen die bisherigen Ergebnisse kaum zu einer Fortsetzung. Weder „technische" noch reine Magnesia erwies sich genügend schwer flüchtig und Zirkontiegelchen zerfielen nach dem Abrauchen des Kaliumsulfats zu Pulver. (Die Versuche von *Ruff* und *Lauschke*[1]) waren zu der Zeit, als ich mit Zirkontiegelchen experimentierte, noch nicht bekannt.) Für approximative Versuche kann man übrigens mit Platin auskommen, indem man die Gewichtsverminderung des Gefäßes berücksichtigt. An Stelle eines Tiegelchens benutzte ich auch Drahtspiralen, die den Vorteil bieten, daß sie von der Flamme besser durchspült werden; man muß aber dafür die Unbequemlichkeit des jedesmaligen Justierens in den Kauf nehmen. Übrigens versuchte ich auch die Gewichtsabnahme des Platins durch entsprechende Maßnahmen zu verhindern. Erhitzte ich den Tiegel in einer elektrisch glühenden Platinröhre auf einer Magnesiaunterlage im Stickstoffstrom, so traten kleine Gewichtszunahmen ein, für welche es ja verschiedene Erklärungen gibt.[2])

2. Auf die Reinigung der Schälchen ist Sorgfalt zu verwenden, namentlich beim Übergang zu einer neuen Serie von Bestimmungen. Gewöhnlich habe ich das Arbeitsschälchen nach Seite 102 gereinigt, oft genügt kräftiges Ausglühen, z. B. um Kaliumsulfat zu vertreiben. Viele Glührückstände lassen sich auch mechanisch ziemlich vollständig entfernen, z. B. Chromoxyd durch Ausklopfen u. dgl.

Die zu analysierende Substanz wird mittelst Mikrospatel (flach geschlagener Platindraht) in das Tiegelchen gebracht und daselbst vor dem Erhitzen unter dem Mikroskop durchmustert; ein Papierfaserchen kann ja natürlich das Resultat verderben. Über die Art des Erhitzens folgt Näheres bei den Beispielen.

Sehr empfehlen möchte ich bei dieser Gelegenheit nach dem Vorschlag von *Pregl* das „Blockieren" der Analysen[3]): dabei werden die Bestimmungen mit der Substanz unbekannter Zusammensetzung zwischen zwei Bestimmungen mit bekanntem und wie ich hinzufügen möchte, möglichst ähnlichem Analysenmaterial und wenn möglich unter Benützung eines und desselben Arbeitsschälchens eingeschlossen.

Auf die Reinheit der Reagenzien wird man natürlich sehr achten, denn es läßt sich schwer vermeiden, daß ein großer Überschuß zur Anwendung gelangt. Bisher habe ich den in den Tiegel zu bringenden Tropfen mit einer kleinen Quarzpipette eingeblasen; die naheliegende Befürchtung, daß man dabei durch Aufsteigen von Salzlösung einen Verlust herbeiführen könnte, hat sich nicht bewahrheitet. Es sollen aber noch Versuche mit Sprayapparaten aus Quarzglas gemacht werden, bei welchen der gedachte Einwand natürlich wegfällt, und die auch den Zusatz beliebig kleiner Dosen gestatten müßten. Häufig wird sich behufs Reinigung die Destillation ad hoc[4]) empfehlen. Um rückstandfreie Schwefelsäure zu er-

[1]) *Ruff* und *Lauschke*, Zeitschr. f. anorg. Chem. 87. 198 (1914).

[2]) Diese Versuche wurden mit einer Nernstwage gewöhnlicher Empfindlichkeit angestellt. Sie werden an dieser Stelle angeführt, weil sie sich hier am besten einfügen.

[3]) *Abderhalden*, Biochem. Arbeitsmethoden. V. S. 1332.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. Bd. 54. S. 489 (1915).

halten, habe ich Wasser, das nur mit Quarz in Berührung gekommen war, in einem Quarzschälchen abwechselnd in eine Schwefeldioxydatmosphäre und in den Dampf von rauchender Salpetersäure gebracht. Überhaupt wird man, wenn angängig, gasförmige Reagenzien anwenden.

3. Die Auswahl der Beispiele betreffend, sei bemerkt, daß ich mich auf solche Fälle beschränkte, von welchen eine häufigere Anwendung erwartet werden kann. Tatsächlich ist das Gebiet, auf welchem Rückstandsbestimmungen Aufklärung bringen können, ein ziemlich ausgedehntes; bei den organischen Basen kann man z. B. die oft gut kristallisierenden Chloroplatinate, Chloroaurate und Chromate, bei den Säuren etwa die Salze des Kaliums, Bariums, Silbers usw. benutzen. Die Bestimmungen nehmen wenig Zeit in Anspruch, da die kleinen Gefäße ungeheuer rasch abkühlen und gleich nach dem Glühen schon gewogen werden können.

Eine Kaliumbestimmung in 0·03 *mg* Weinstein mittelst Modell *A*, bei der das Sulfat dreimal mit Ammoniak behandelt und viermal geglüht wurde, nahm samt Reinigung des Tiegels und Berechnung der Analyse 33 Minuten in Anspruch; eine Rückstandsbestimmung in 0·13 *mg* Gips mittelst Modell *B* dauerte 18 Minuten, und zwar ging im letzteren Fall ein guter Teil der Zeit beim Wägen verloren, während sich der Balken beruhigte.

4. In bezug auf die unten folgenden Zahlenangaben ist zu bemerken:

a) Bezüglich des Modells *B*, Genauigkeit 0·5 γ. Die Zahlen bedeuten die abgelesenen Skalenausschläge nach Abzug der jeweiligen Ruhelage des Arbeitsschälchens. Nur beim ersten Beispiel wird auch diese angeführt. Eine Korrektion war, wie schon bemerkt, nicht erforderlich. Ein Teilstrich der Mikrowagenskala entspricht 6·3 γ.

b) Bezüglich des Modells *A*, Genauigkeit 0·1 γ. Die Zahlen bedeuten korrigierte Skalenwerte, und zwar waren, wie schon angedeutet, teilweise zweierlei Korrektionen erforderlich, nämlich eine wegen Ungenauigkeit der Skala und (eventuell) noch eine wegen Nichtproportionalität der Ausschläge, welche zweite Korrektion der Eichkurve entnommen wurde. Nur im ersten Beispiel sind diese Daten wieder voll angeführt. Bei den meisten Bestimmungen entsprach ein Skalenintervall 4·5 γ, die größere Genauigkeit ergab sich bekanntlich aus der Ablesung mittelst des Okularschraubenmikrometers.

Die bei beiden Modellen in Klammern hinzugefügten Gewichte in Milligrammen sind nur zur Orientierung angegeben und haben nicht Anspruch auf Genauigkeit; sie sollen nur zeigen, daß die Bestimmungen beim empfindlicheren Modell *A* mit 0·05—0·06 *mg* möglich sind, während das weniger empfindliche Modell *B* einige Zehntelmilligramme Substanz erfordert.

5. Da die Aufzählung aller ausgeführten Bestimmungen viel zu viel Raum beanspruchen würde, mußte eine Auswahl getroffen werden. Ich habe dabei möglichst Analysen einer Serie bevorzugt und ferner solche, welche öfter wiederkehrende Werte ergeben haben. Die Wage *B* wurde [illegible] in

einer einzigen Aufstellung benutzt, bei Wage A kamen 4 verschiedene Aufstellungen zur Anwendung, wobei 2 Skalen (von verschiedenen Firmen) benutzt wurden.

2. Beispiele von Rückstandsbestimmungen.

I. Bestimmungen des Kristallwassers: Beispiel: natürlicher Gips ($CaSO_4 . 2 H_2O$. Wassergehalt: 20·9%).

Die Bestimmung des Glühverlustes beim natürlichen Gips erfordert kaum besondere Vorsichtsmaßregeln. Man pulvert das Mineral[1]) und ermittelt die Gewichtsabnahme, nachdem die Probe eine halbe Minute auf schwache Rotglut erhitzt worden ist. Um zu hohe Temperaturen zu vermeiden, legt man das Arbeitsschälchen auf eine passende Unterlage, z. B. in einen Porzellan- oder Quarztiegel oder auf einen ganz reinen, die Flamme nicht färbenden Platinlöffel.

1. Versuche mit Modell *B*.

a) Ausschlag des leeren Arbeitsschälchens	5·35
Arbeitsschälchen + Gips	58·85
Nach dem Glühen	47·75

Also zeigten 53·5 Teile Gips (= **0·33** *mg*) einen Gewichtsverlust von 11·10 Teilen oder 20·8%.

Weitere Bestimmungen:

Gips . . .	*b)* 46·83 (**0·3** *mg*)	*c)* 27·27 (**0·17** *mg*)	*d)* 12·53 (**0·08** *mg*)
Verlust . .	9·75	5·67	2·63
In Proz. .	20·8	20·8	21·0

2. Versuche mit Modell *A*.

		korr. Werte	
a) Schälchen	39·78	40·86	40·86
Gips	48·26	49·56	49·64
Nach dem Glühen . . .	46·49	47·75	47·81,

d. h. Gips: 8·78 Teile (= **0·038** *mg*), Verlust: 1·83 oder 20·8%.

Weitere Bestimmungen:

Gips . . .	*b)* 5·08 (**0·02** *mg*[2])	*c)* 13·36 (**0·057** *mg*)	*d)* 15·51 (**0·067** *mg*)
Verlust . .	1·07	2·76	3·20
In Proz. .	21·0	20·7	20·7

II. Bestimmung von Platin in Chloroplatinaten organischer Basen; Beispiel: Chinoliniumchloroplatinat ($2 C_9H_7N . H_2PtCl_6 . 2 H_2O$, Platingehalt 27·7%).

Die Bestimmung des Glührückstandes bei den eben genannten Platinverbindungen erfordert gleichfalls nur die Vorsichtsmaßregeln, die durch das bekannte Verhalten dieser Stoffe gegeben sind. Bei der Chinolinverbindung hat das Erhitzen langsam zu erfolgen, da man sonst durch Verspritzen Verluste erleidet. Am zweckmäßigsten ist es, das Arbeitsschälchen in einen Porzellantiegel zu stellen und, mit der Zündflamme beginnend, die Temperatur so zu steigern, daß die Bunsenflamme etwa nach 5 Minuten voll brennt.

Das Arbeitsschälchen kann bedeckt bleiben, da die minimale Menge Kohlenstoffes, die sich beim Erhitzen bildet, trotzdem leicht verbrennt.

[1]) Vgl. *G. Steiger,* Z. f. Kristallogr., Bd. **52**, S. 81.

[2]) Andere Einstellung wie bei den übrigen Versuchen.

1. Modell *B*.

	a)	*b)*
Chinoliniumchloroplatinat . .	49·75 (0·31 *mg*)	31·2 (0·19 *mg*)
Platin	13·80	8·65
Platin in Prozenten	27·7	27·7

2. Modell *A*.

	a)	*b)*	*c)*
Chinoliniumchloroplatinat . .	9·28 (0·04 *mg*)	5·22 (0·02 *mg*)	8·22 (0·035 *mg*)
Platin	2·59	1·44	2·27
Platin in Prozenten	27·9	27·6	27·6

III. Bestimmung von Chrom in Chromaten organischer Basen: Beispiel: gelbes Guanidiniumchromat ($2\,CH_5N_3 . H_2CrO_4$. Chromgehalt 22·0%).

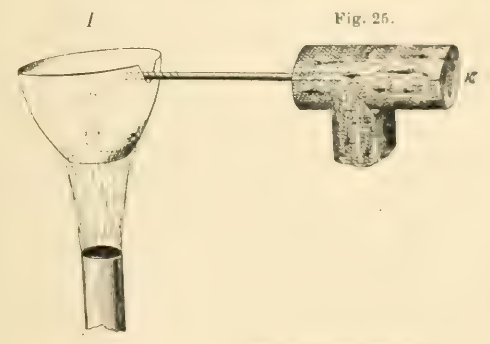
Die Bestimmungen werden wie die im vorigen Absatz besprochenen ausgeführt. Zur Anwendung gelangte das Wagmodell *A*. 12·52 Teile (0·05 *mg*) gaben 4·04 Teile Rückstand oder 22·1% Chrom.

IV. Bestimmung von Kalium oder Natrium als Sulfat: Beispiele: Weinstein ($C_4H_5KO_6$, Kaliumgehalt: 20·8%), Kochsalz (NaCl, Natriumgehalt: 39·4%).

Das Abrauchen der Schwefelsäure geschieht in einem bedeckten Porzellantiegelchen von 15 *cm*³ Inhalt, dessen Rand mit einer kleinen Ausnehmung[1] versehen ist, wie die

Fig. 25.

I II



Rückstandsbestimmung.

nebenstehende Fig. 25, I erkennen läßt. Anfangs wird nur wenig erhitzt, nach und nach (5 Minuten) steigert man die Temperatur, bis der Tiegelboden rotglühend geworden ist. Das Arbeitsschälchen hängt hierbei auf einem Platindrahthaken, der selbst von einem korkgefaßten Quarzstäbchen getragen wird. Natürlich kann auch das Quarzstäbchen fein ausgezogen und zu einem Häkchen umgebogen sein. Der Kork *k* wieder ruht auf einem zweiten Kork, der in eine (nicht gezeichnete) Retortenklemme eingespannt ist. Um dann das saure Sulfat zu zerstören, räuchere ich das Schälchen wiederholt in einer Ammoniakatmosphäre. Man bringt es zu diesem Zweck während einer Minute in das Fläschchen II, Fig. 25, glüht hierauf wieder, und zwar nur eine halbe

[1] Die Herstellung eines derartigen „gekerbten Tiegels“ gelingt mittels eines rotierenden Schleifsteines sehr leicht.

Minute lang, durch Einhängen in den Porzellantiegel usw. Es hat sich durch viele Versuche gezeigt, daß nach dreimaligem Räuchern keine Gewichtsänderung mehr erfolgt.

1. Modell *B*.

Weinstein	*a)* 25·02 (**0·16** *mg*)	*b)* 24·37 (**0·15** *mg*)	*c)* 24·15 (**0·15** *mg*)
K_2SO_4	11·57	11·17	11·13
% K	20·8	20·6	20·7

3. Modell *A*.

Weinstein	*a)* 9·35 (**0·04** *mg*)	*b)* 7·62 (**0·033** *mg*)	*c)* 13·45[1] (**0·11** *mg*)
K_2SO_4	4·30	3·51	6·23
% K	20·7	20·7	20·8
Kochsalz	*a)* 6·45 (**0·028** *mg*)	*b)* 4·83 (**0·021** *mg*)	*c)* 6·59 (**0·028** *mg*)
Na_2SO_4	7·87	5·89	8·05
% Na	39·5	39·5	39·6

Über anderweitige Anwendungen der hochempfindlichen Mikrowagen.

Es braucht kaum betont zu werden, daß die Anwendungsmöglichkeit der geschilderten Instrumente durch die vorangeführten Beispiele nicht entfernt erschöpft ist. Namentlich könnten die biologischen Wissenschaften aus der Benutzung solcher Wagen Gewinn ziehen, wie z. B. die folgenden primitiven Fälle zeigen.

1. Der lufttrockene Kadaver einer Stubenfliege wiegt etwa 4 *mg*. Wollte man über das Gewichtsverhältnis der einzelnen Körperteile oder über deren Aschengehalt unter Benutzung einer gewöhnlichen Analysenwage Aufschlüsse gewinnen, so müßte in ziemlich zeitraubender Weise eine größere Anzahl von Individuen untersucht werden. Mittelst unserer Mikrowagen konnte unter Verwendung einiger weniger Exemplare festgestellt werden, daß z. B. der Fuß der Fliege schwerer war als der Flügel, daß letzterer aber den kleineren Aschengehalt (4·2% gegen 5·8 bis 6·1%) aufwies. Das Gewicht der beiden Flügel betrug bei 4 *mg* Körpergewicht rund 0·1 *mg* oder etwas über 2%; beim lebenden Insekt ist der Flügel natürlich relativ leichter.

2. Ebenso können selbstverständlich das Gewicht und der Aschengehalt kleiner Pflanzenteile leicht ermittelt werden. Ich habe z. B. die Haare der Blätter von Gynura aurantiaca und von Laportea moroides untersucht. Die erstgenannte Pflanze ist reichlich mit violetten, zarten Haaren bedeckt, deren Einzelgewicht lufttrocken etwa 0·5 γ beträgt. Die (berüchtigten) Brennhaare der Laportea wiegen einzeln etwas über 2 γ. Der Aschengehalt ergab sich im ersten Fall zu 13·2%, im zweiten zu 33·2%, beziehungsweise 36·4%, auf lufttrockenes Material bezogen. Zu einer Aschenbestimmung genügten etwa 10 Brennhaare; die Differenz der zwei Bestimmungen erklärt sich leicht, da die Menge des flüssigen Inhaltes bei den verschiedenen Brennhaaren eine sehr verschiedene ist.

---

[1]) Andere Skala wie bei *a)* und *b)*.

III. Die Wage von E. H. Riesenfeld und H. F. Möller.[1]

a) Aufstellung, Gehäuse.

Riesenfeld und *Möller* stellen die von ihnen verbesserte Nernstwage in einem sehr gleichmäßig temperierten Kellerraum auf einer Schieferplatte auf, die in die Wand eingemauert ist. Das Gehäuse selbst ruht mit drei Fußschrauben auf dieser Platte. Sein Unterteil ist zweckmäßig auch aus einer Schieferplatte verfertigt, er ist rechteckig, 20 × 30 *cm* und 1·6 *cm* dick. Der Wagekasten selbst ist aus Holz und Glas in der gewöhnlichen Weise zusammengefügt, die Dimensionen sind 10 × 10 × 20 *cm*. Alle Öffnungen sind mit Tuch abgedichtet, damit der Innenraum trocken gehalten werden kann. Auf der einen Seite befindet sich wie beim ursprünglichen *Nernst*schen Modell eine Tür, ihr gegenüber besteht die Wand aus einer Planscheibe, damit die Ablesung mit Fernrohr und Skala möglich ist. Die übrigen Wände können aus gewöhnlichem Fensterglas hergestellt sein.

b) Der Balken.

Auf einem 9 *cm* langen Quarzfaden von 12·5 μ Dicke, der zwischen den Zinken einer Messinggabel *b*, Fig. 26[2], gespannt ist, ruht ein Balken von 13 *cm* Länge und 78 *mg* Gewicht. Er besteht aus einer Glaskapillare, die man mittelst braunen Siegellacks am Quarzfaden festkittet. Der Siegellack soll spröd sein, da die nicht spröden Sorten im Sommer weich werden. Der Balken ist ungleicharmig: der linke, 3 *cm* lange Arm trägt ein Spiegelchen *d*, das aus dem vierten Teil eines gut geschliffenen Deckgläschens durch Versilberung hergestellt wird und 180 *mg* wiegt. Der rechte Balkenarm ist 10 *cm* lang, an seinem Ende befindet sich die gleich zu beschreibende „Torsionsschneide". Sie wurde erst nach verschiedenen Vorversuchen eingeführt, die übergangen werden können.

Bei der Torsionsschneide, die wir schon oben S. 97 kennen gelernt haben, gabelt sich der Balken und trägt zwischen den so entstandenen Zinken einen Quarzfaden *c* von der oben angegebenen Dicke. In dessen Mittelpunkt ist ein weiterer Quarzfaden *q* angesetzt, der nach unten geht und der die Last trägt. Dieser zweite Quarzfaden soll besonders fein sein, ein solcher von 0·04 *mm* erwies sich als zu stark.

Die „Schneide" wurde an einem Instrumente geprüft, das für 1 *mg* einen Ausschlag von 330 Skalenteilen gegeben hatte. Hiebei wurde wie bei allen Wägungen, vor und nach jeder Wägung der Nullpunkt bestimmt und das Mittel beider Ablesungen als wahre Nullage angesehen. So ergab

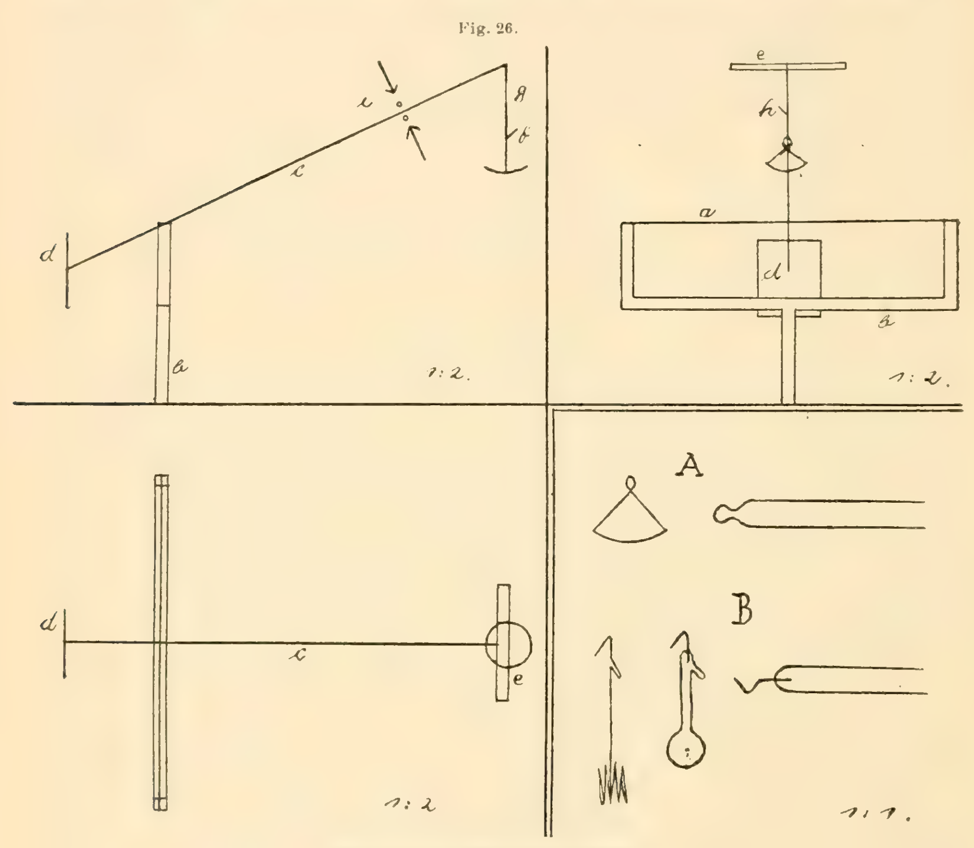
[1] Zeitschr. f. Elektrochemie 21, S. 131 (1915).

[2] Man erkennt leicht, daß die drei Teile der Fig. 26 rechts oben, links oben und links unten zusammengehören, indem sie die orthogonalen Projektionen des Balkens (d. h. bzw. Seitenansicht, Vorderansicht und Grundriß) darstellen. Der Teil rechts unten zeigt die Gewichte und die Häkchen zum Anfassen derselben.

die widerholte Wägung eines Stückchens Platindraht die folgenden Werte: 45·10[1], 45·09, 45·09, 45·10, 45·10, 45·10. Mittelst dieser „Schneide“ konnte man also auf $3 \times 10^{-8} g$ genau wägen.

Das Schälchen im Gewichte von 17 *mg* zeigt *A*, Fig. 26. Es wird mit dem Glasstabe beim Auf- und Abhängen an seiner unteren Schlinge erfaßt und mit der oberen in den Haken der Schneide *f* gehängt. Etwas

Fig. 26.



Zur Wage von *Riesenfeld* und *Möller*.

höher oben befindet sich ein zweiter Haken *h*, an dem man kleine Platinschleifen als Gewichte anhängen kann. Im ganzen können $17 + 5 = 22$ *mg* gewogen werden.

Die Arretierung, deren Einzelnheiten aus der schematischen Fig. 27 entnommen werden können, ist so gebaut, daß sie den Balken nur an einer Stelle, u. zw. an seinem Ende (Fig. 26, *i*) einklemmt. Die Arretierung wirkt indirekt, d. h. durch Umdrehen des äußeren Hebels *F* wird ein Gewicht *a*

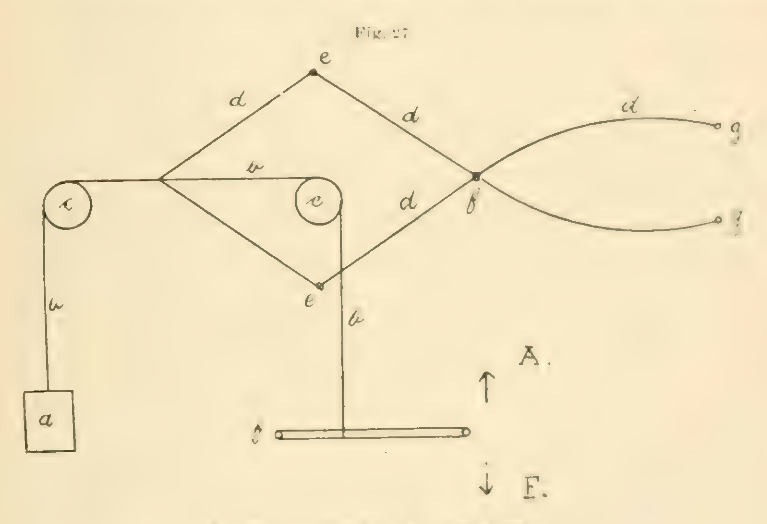
[1]) Die Zahlen bedeuten Zentimeter der Skala, die man im Fernrohr erblickte.

gesenkt und dieses erst preßt die beiden Backen *g*, zwei kleine Vogelfedern, zusammen. In einer Entfernung von 1·5 *m* vom Drehpunkt befinden sich die (vertikale) Skala und das Fernrohr. Zur Beleuchtung der ersteren dient eine Glühbirne, die mittelst Schnur und Rolle gehoben und gesenkt werden kann.

c) Ausführung einer Wägung.

Zur Kontrolle der Nullage benutzen *Riesenfeld* und *Möller* den Glaskörper Fig. 26 *B*. Während er sich auf der Wage befindet, bringt man die Substanz aufs Schälchen. Ist die Wage zur Ruhe gekommen (nach etwa 3 Minuten), so liest man den Stand des Balkens im Fernrohr ab.

Fig. 27



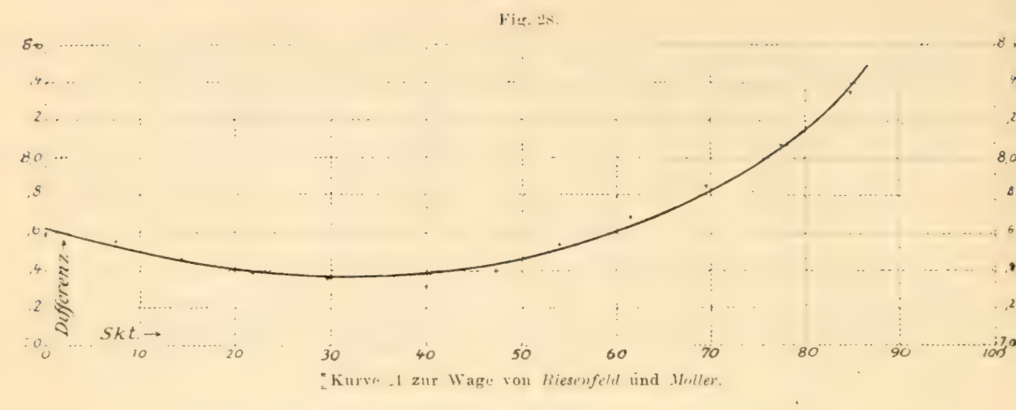
Arretierungsvorrichtung zu obiger Wage.

Alle zu wägenden Geräte etc. sind nach Möglichkeit im Gehäuse aufgehängt, zum Manipulieren dienen nicht Pinzetten, sondern Glasstäbe, die mit passenden Häkchen, Köpfen oder Schlingen aus Glas bzw. Platin versehen sind. — Zum Trocknen des Innenraumes verwenden *Riesenfeld* und *Möller* Phosphorpentoxyd. Während einer Wägung sollen Temperaturschwankungen vermieden werden.

d) Die Eichung

besorgen die Autoren in der Weise, daß sie zunächst ein und dasselbe kleine Gewicht *e* (Platinstückchen) in verschiedenen Gebieten der Skala wägen. Indem man die so gewonnenen Resultate (s. Tabelle) graphisch verwertet, erhält man die Kurve Fig. 28 *A*, bei der die Abszissen Skalenteile, die Ordinaten die Differenzen vom berechneten Wert angeben.

Fig. 28.



Kurve A zur Wage von *Riesenfeld* und *Moller*.

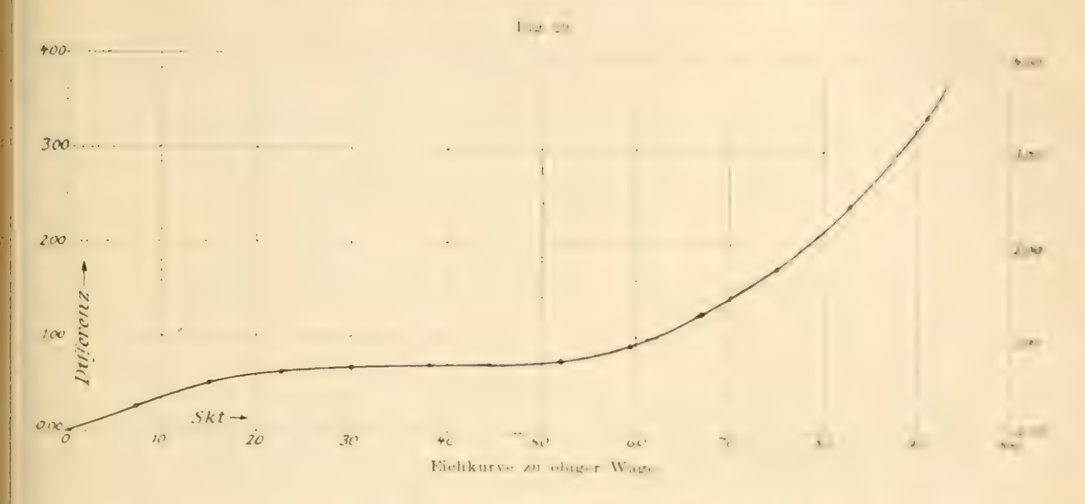
Gewicht	Ausschlag ohne *e*	Ausschlag mit *e*	Differenz
—	0·00	7·59	7·59
a	7·50	15·05	7·55
b	14·40	21·85	7·45
a + *b*	21·76	29·16	7·40
c	29·69	37·05	7·36
d	39·89	47·21	7·32
a + *d*	47·10	54·50	7·40
b + *d*	53·88	61·43	7·55
a + *b* + *d*	61·34	69·03	7·69
c + *d*	69·57	77·42	7·85
a + *c* + *d*	77·34	85·41	8·07
b + *c* + *d*	84·68	93·04	8·36

Die Kurve[1] zeigt zwischen 30 und 40 ein Minimum. Nennen wir den Ausschlag von 30 bis 31 einen normalen Skalenteil, so ist einleuchtend, daß ein Gewicht, das ihn hervorruft, an jeder anderen Stelle der Skala einen größeren Ausschlag geben muß. Wir dürfen weiters annehmen, daß zwischen 30 und 40 die Ausschläge den Belastungen proportional sind.[2] Also wiegt das Gewicht *e* 7·32 normale Skalenteile. Um nun die eigentliche Eichkurve, Fig. 29, zu erhalten, aus der man für jeden Ausschlag ersehen kann, wie viel von ihm zu subtrahieren ist, damit er auf normale Skalenteile reduziert wird, verfährt man wie folgt: Das Gewicht *e* schlägt vom Nullpunkt 7·59 Skalenteile aus, während es nur 7·32 normale Skalenteile schwer ist. Im Punkte 7·59 der Eichkurve ist also die Differenz von 0·27 einzutragen. Wenn nun zu dem einen Gewichte *e* ein genau gleiches hinzukäme, so müßte dieses um 7·55 Skalenteile weiter ausschlagen, wie man aus der Kurve *A* entnehmen kann, denn

[1]) Zum Zeichnen derartiger Kurven empfehle ich das Lineal von *Genthe*. (Bezugsquelle Fritz Köhler, Leipzig.)

[2]) Man erkennt ohneweiters, daß hier derselbe Gedanke zugrunde liegt, wie beim Prüfen der Skalenwerte mittelst Rückstandsbestimmungen (s. S. 111).

Fig. 29.



Eichkurve zu obiger Wage.

die Ordinate zu 7·59 ist 7·55. Zusammen rufen also 2 e den Ausschlag 15·14 hervor, während der Wert von 2 e in normalen Skalenteilen = 14·64 ist. Die an dieser Stelle anzubringende Differenz beträgt also 0·50. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens erhält man die folgende Tabelle:

Gewicht e mal	Gemessene Skalenteile	Normal-Skalenteile	Differenz
1	7·59	7·32	0·27
2	15·14	14·64	0·50
3	22·58	21·96	0·62
4	29·97	29·28	0·69
5	37·32	36·60	0·72
6	44·64	43·92	0·72
7	52·00	51·24	0·76
8	59·50	58·56	0·94
9	67·15	65·88	1·27
10	74·95	73·20	1·75
11	82·94	80·52	2·42
12	91·22	87·84	3·38

Es ist zweckmäßig, die Eichung nur bis zum Minimum der Kurve Fig. 28 so auszuführen, wie es hier beschrieben ist. Man kann die Eichkurve dann ebenfalls bis zu diesem Punkt zeichnen und aus ihr die wahren Werte der benutzten Gewichte *a* bis *d* feststellen. Kennt man diese, so lassen sich zu allen Kombinationen, die gewogen werden können, die entsprechenden normalen Skalenteile leicht berechnen. Der weitere Verlauf der Kurve Fig. 29 ist also auf diese Weise etwas einfacher zu ermitteln. Bis nahe an Skalenteil 80 ist die Abweichung von der Proportionalität, wie man sieht, sehr gering.

Im angeführten Beispiel wurden die bereits mitgeteilten Wägungen gleichzeitig als Kontrolle der Eichung benutzt. Die nächste Tabelle ent-

hält die Werte der Gewichte *a* bis *e*, die aus den in der ersten Tabelle stehenden Ausschlägen mittelst der Eichkurve berechnet wurden.

Gewicht	Gemessene Skalenteile	Normale Skalenteile
a	7·50	7·23
b	14·40	13·92
c	29·69	29·01
d	39·89	39·17
e	7·59	7·32

Die einzelnen Kontrollwägungen können dann, wie gesagt, durchgeführt werden, indem man die Gewichte in allen möglichen Kombinationen wägt. *Riesenfeld* und *Möller* erzielten dabei (von einer einzigen Ausnahme abgesehen) eine Übereinstimmung auf ± **0·01 Skalenteile** (Zentimeter).

Bei der Aufstellung, von der im vorstehenden die Zahlen angegeben sind, hatte die Wage eine Empfindlichkeit von 1 *mg* = 80 Skalenteilen. Sie konnte aber, wie schon mitgeteilt, auf 1 *mg* = 330 Skalenteile gesteigert werden.

Mittelst dieser Wagen wurden namentlich Mikroelektrolysen mit einem Materialaufwand von z. B. 70 bis 190 Mikrogrammen ausgeführt. Die Resultate stimmen auf etwa ein halbes Prozent.[1])

C. Federwagen.

Die Federwage besitzt eine Reihe von Vorteilen, wie einfache Bauart und die Möglichkeit, rasch arbeiten zu können. Diesen Vorteilen stehen hauptsächlich drei Nachteile gegenüber; der eine besteht in den Folgen der elastischen Nachwirkung, der andere in dem großen Einfluß von Temperaturschwankungen und der dritte in dem Umstand, daß es bisher nicht gelungen ist, Federwagen zu bauen, die eine große Vorbelastung (Tara) vertragen. Von diesen Nachteilen kommt hauptsächlich der letzte in Betracht, denn die elastische Nachwirkung kann durch Bauart und Material ziemlich weitgehend ausgeschaltet werden, und der Einfluß der Temperaturschwankungen hat bei raschem Arbeiten nicht viel zu bedeuten. Wenn es daher gelänge, die dritte Schwierigkeit zu überwinden, so müßten sich die Federwagen schnell beim Mikroanalytiker einbürgern. Der Weg dürfte gegeben sein durch die Kombination der Federwage mit der Hebelwage, welche Kombination in dem Instrument von *Hartmann* und *Braun* schon vorliegt.

[1]) *E. H. Riesenfeld* und *H. F. Möller*, Ztschr. f. Elektrochemie. **21**. S. 137 (1915).

Wir werden die folgenden Federwagen besprechen:

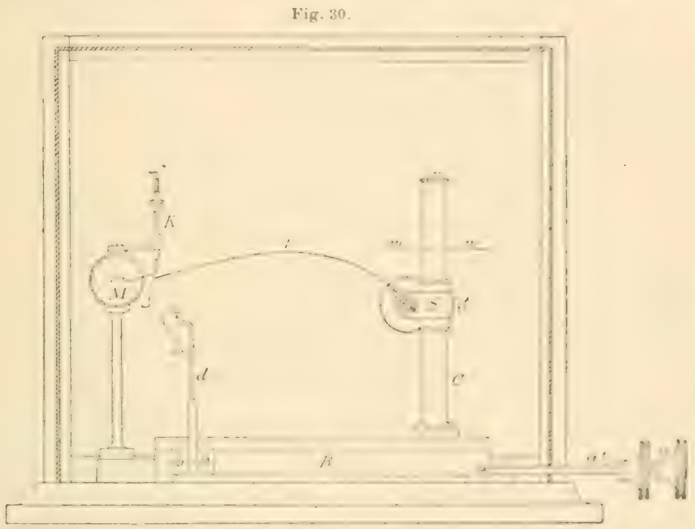
I. Die Wage von *E. Salvioni*.
II. Die Torsionsfederwage von *Hartmann* und *Braun*.
III. Die Projektionsfederwage des *Verfassers*.[1]

I. Die Wage von Enrico Salvioni.[2]

a) Beschreibung.

Die Wage besteht in ihrem wichtigsten Teil aus einer etwa horizontal eingespannten elastischen Feder, die an dem einen Ende ein zartes

Fig. 30.



Rückenansicht der Salvioniwage.

Schälchen trägt, das das Wägegut aufnimmt. Die Durchbiegung der Feder wird mittelst eines Horizontalmikroskops gemessen.

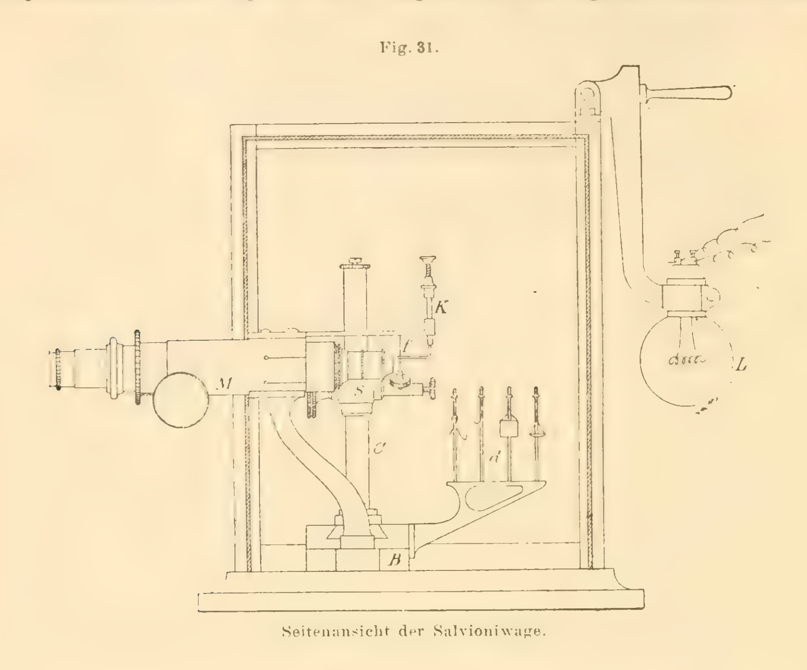
Salvioni hat ausgerechnet, daß sich z. B. eine Glasfeder von 0·15 *mm* Durchmesser und 100 *mm* Länge bei einer Mehrbelastung mit 1 γ um einen Betrag biegen muß, der im Sehfelde des Mikroskops bei 100facher Vergrößerung den deutlich wahrnehmbaren Betrag von 0·2 *mm* ergibt. Eine solche Glasfeder — das Nähere über die Materialien, mit welchen *Salvioni* experimentierte, folgt unten — kann leicht 100 *mg* tragen, ohne zu brechen.

[1]) Nach der S. 55 gegebenen Definition gehört das Instrument [illegible] nicht mehr zu den Mikrowagen; wir glauben es aber wegen der einfachen Bauart und bequemen Arbeitsweise doch beschreiben zu sollen.

[2]) Misura di masse comprese fra *g* 10^{-1} e *g* 10^{-6}. Messina 1901. In den Universitätsbibliotheken erhältlich. — *Giesen*, Ann. d. Physik **10**, S. 830 (1903). — Im wesentlichen folgen wir *W. Lenz*, Apotheker-Zeitung 1912, Nr. 21/23. — Ein kritischer Bericht von *Scheel* findet sich in der Zeitschr. f. Instrumentenkunde 24, S. 153 (1904).

Die Einrichtung der *Salvioni*schen Wage ist aus den Fig. 30—35 ersichtlich. Dabei bietet Fig. 30 die Längsansicht von rückwärts, Fig. 31 die Queransicht, die Fig. 32—35 zeigen die wichtigsten Einzelnheiten.

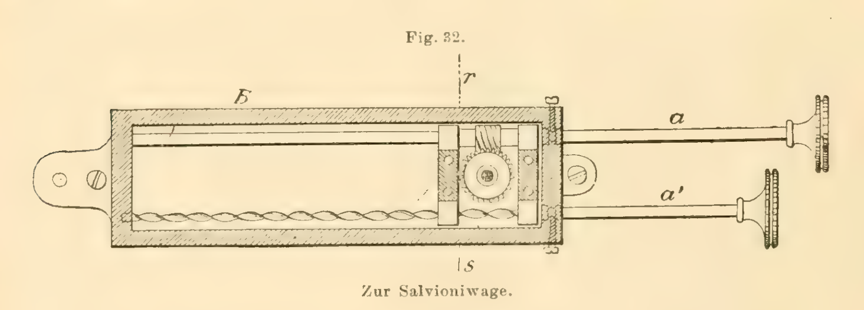
Fig. 31.



Seitenansicht der Salvioniwage.

Auf einer mit drei Stellschrauben versehenen Fußplatte von Palisanderholz ist die horizontale Messingführung *B* befestigt, in der mit sanfter Reibung die Führung gleitet, die die Säule *C* trägt. An dieser befindet sich der verschiebbare Träger *S*, an dem das Ende der Glasfeder *f* be-

Fig. 32.

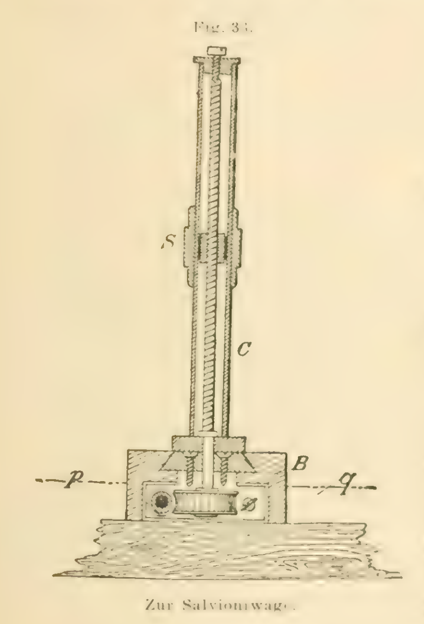


Zur Salvioniwage.

festigt ist. Die Führung *B* endigt (Fig. 30 links) in einem Ansatz, auf dem der Träger des Mikroskops *M* ruht; an demselben Träger ist auch die Stellvorrichtung *K* befestigt. Rückwärts trägt die Messingführung *B* einen Träger *d* für die kleinen Gewichte. Das Ganze ist von einem Gehäuse aus starkem Messingrahmen und Spiegelglasscheiben umgeben, das

die Wage dicht abschließt und zwei Türchen besitzt, bei denen der dichte Abschluß mittelst Kautschukeinlagen bewirkt wird. Ein rundes Loch von 3 *mm* ist in der Scheibe der Tür rechts (in der Figur links) angebracht und verschlossen mittelst einer Kautschukdichtung, durch die eine Art Arzbergerpinzette[1]) hindurchgeht. Sie dient zum Auflegen und Abnehmen der Gewichte. In der Höhe der Mikroskopachse ist die rückwärtige Gehäusescheibe auf einer kreisrunden Fläche von ca. [illegible] Quadratzentimetern mattgeschliffen und diese Schliffläche wird mittelst einer passenden Lichtquelle (z. B. einer kleinen Glühlampe, s. Fig. 31) gut beleuchtet.[2]) Der Mikroskoptubus ist mittelst einer Gummidichtung durch das vordere Glasfenster hindurchgeführt.

Fig. 33.



Zur Salvioniwage.

Fig. 34.

Zur Salvioniwage.

Die nächsten Fig. 32, 33, 34 zeigen die Säulenführung, die ohne genauere Erklärung verständlich sein dürften, wenn wir darauf aufmerksam machen, daß Fig. 32 den Schnitt nach *p q* (Fig. 33) darstellt und ebenso Fig. 33 den Schnitt nach *r s* (Fig. 32). Endlich zeigt Fig. 34 den Schnitt nach *m n* (Fig. 30). Bemerken wollen wir auch noch, daß die notwendigen Bewegungen, bzw. Einstellungen des Fixpunktes der Glasfeder (bei *S*) von außen mittelst der Schraubenköpfe erfolgen, die an den Enden der Achsen *a* und *a'* sitzen. Dabei dient *a'* zur Verschiebung in der Längsrichtung der Feder, *a* zum Höher- und Tieferstellen. Zu diesem Zwecke ist die Achse *a* (innerhalb des Gehäuses) vierkantig oder dgl., so daß die Archimedische Schraube (s. Fig. 32) hin- und hergleiten kann, ohne dabei eine Drehung zu erfahren, wenn *a'* betätigt wird.

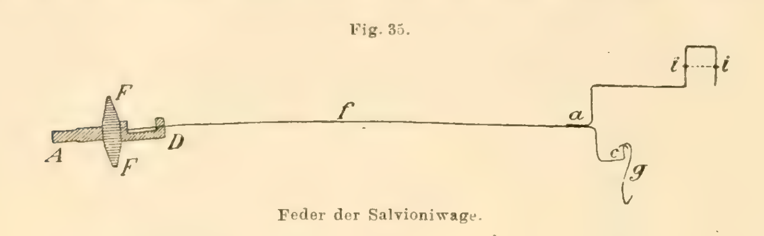
Die Glasfeder selbst ist endlich in Fig. 35 abgebildet. Man erkennt, daß am Ende des Fadens Vorrichtungen zum Ablesen und zum Auflegen der Belastungen vorhanden sind: der Glasfaden *a* (0·03 *mm* dick) ist mittelst einer Spur Siegellack am obersten Teil der Feder befestigt, *b* be-

[1]) Vgl. S. 64.

[2]) Die Anbringung einer Glühlampe unmittelbar am Gehäuse scheint uns wegen der unvermeidlichen Erwärmung recht bedenklich.

deutet einen Spinnwebfaden, auf den man das Mikroskop einstellt, dessen Okular eine Skala von 10 *mm* = 100 Teilen besitzt.[1] *c* ist die Spitze einer Nähnadel, auf der das kleine Platingehänge *g* ruht, das etwa 5 *mg* schwer ist. In einzelnen Fällen kann man die Last auch wohl unmittelbar

Fig. 35.



Feder der Salvioniwage.

auf die Nadelspitze aufhängen, natürlich muß jene dann mit einer entsprechenden Kappe versehen sein.

b) Federn und Gewichte.

Die Durchbiegung der Glasfeder erfolgt innerhalb gewisser Grenzen (s. u.) proportional den Belastungen. Als kleinste Gewichte benutzte *Salvioni* Kokonfäden, die bei einer Länge von 2·4 *cm* 0·1 *mg* schwer sind. Da die Glasfeder nicht frei von elastischen Nachwirkungen ist, muß immer gewartet werden, bis die Marke im Mikroskop stationär geworden ist. Beim ersten Versuch muß die Feder durch zwei Stunden belastet bleiben: damit man später nicht so lange warten muß, sind die Glasfedern im unbelasteten Zustand durch die Vorrichtung *K* (Fig. 30) am Emporschnellen gehindert. Sie ermöglicht eine grobe und eine feine Einstellung und kann der Feder bis auf ein paar Zehntelmillimeter genähert werden. Größere Gewichte werden aus Platindraht von 0·1 *mm* Dicke verfertigt. Die Hygroskopizität der Kokonfäden hat *Salvioni* nicht gestört, da die Luft im Gehäuse getrocknet wurde; immerhin glaube ich von der Benutzung dieses Materials abraten zu sollen. Aus Aluminiumdraht von 0·05 *mm* Durchmesser lassen sich Gewichte von 10 γ und darunter noch ganz gut herstellen (vgl. S. 75 und 144).

Die Stahlfedern sind Unruhfedern, wie man sie in den Taschenuhren verwendet. (Eine solche Feder von 7 *cm* Länge, 0·05 *mm* Dicke und 0·25 *mm* Breite biegt sich bei Belastung mit 5 *mg* um etwas weniger als einen Zentimeter durch, entspricht also den hier zu stellenden Anforderungen.) Aus der folgenden Tabelle erkennt man, daß *Salvioni* eine große Zahl von Federn durchprobiert hat. Mit Quarzglas, das bekanntlich große Festigkeit und Elastizität und zugleich einen sehr kleinen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, hat *Salvioni* nicht experimentiert, da ihn das Jenaer Glas 59^{III}, das die kleinste elasti-

---

[1]) Die im Original angegebene 90fache Vergrößerung würde z. B. mittelst *Huyghens*-Okular II und *Zeiß*-Objektiv *B* bei 18 *cm* Tubuslänge erzielt werden können.

sche Nachwirkung zeigte, vollkommen befriedigte. Das Jenaer Glas 16 [illegible] bewährte sich gleichfalls, Stahl weniger und am wenigsten das französische Glas.

Über Material und Dimensionen der Federn gibt die folgende Tabelle Aufschluß.

Nr.	Material	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1	Jenaer Glas 59 III . . .	7·0	14·5	—	—
2	„ „ 59 III . . .	7·9	10·0	—	—
3	„ „ 59 III . . .	8·0	7·5	—	—
4[2]	Weißes französisches Glas	7·5	8·0	—	—
5	„ „ „	8·0	6—7	—	—
6	„ „ „	7·9	10·0	—	—
7	„ „ „	7·0	14·0	—	—
8	Jenaer Glas 59 III . . .	15·0	17—18	—	—
9	Stahl	7·3	—	4	0·18
10	„	7·3	—	5	0·23
11	Jenaer Glas 16 III . . .	7·9	10	—	—
12	„ „ 16 III . . .	7·0	14—15	—	—
13	„ „ 16 III . . .	8·0	7·5	—	—
14	Stahl	7·3		5	0·21
15	Jenaer Glas 59 III . . .	7·5	17—18	—	—
16	„ „ 16 III . . .	14·0	17—18	—	—

c) Genauigkeit.

Über die erreichbare Genauigkeit geben eine Anzahl Tabellen Aufschluß, die wir nicht abdrucken. Es genüge die Bemerkung, daß z. B. einem bestimmten Gewicht von ca. 0·1 *mg* bei sieben (Doppel-) Wägungen die folgenden Ausschläge (Skalenteile im Okularmikrometer) entsprachen:

48·15; 48·00; 47·95; 47·90; 47·90; 47·95; 48·00.

Die Empfindlichkeit der verschiedenen Federn war natürlich eine sehr verschiedene; ein Teilstrich des Okularmikrometers entsprach (vgl. obige Tabelle) z. B.

bei Feder Nr. 3 . . . 0·8—1·5 [illegible]
„ „ „ 8 . . . 7·02 [illegible]
„ „ „ 1 . . . 16·5—49·7 [illegible]
„ „ „ 15 . . . 69·7 [illegible]

Salvioni gibt an, daß er Massen von 1—200 *mg* mit einer Genauigkeit von 1 : 10000 vergleichen konnte; bei Massen unter 1 *mg* ist eine solche

[1] Über die elastischen Eigenschaften dieser Gläser vgl. [illegible] S. 124.

[2] Die Dimensionen der Fäden Nr. 1—4 [illegible]

[3] Bei Veränderung der Belastung von 1—[illegible]

[4] Bei Veränderung der Belastung von 10—200 *mg*.

Genauigkeit dagegen nicht zu erreichen. Beispielsweise ergab sich aus zwei Versuchen, von denen jeder dreizehn Ablesungen erforderte, das Gewicht eines 5 *mg* schweren Platindrahtes B, verglichen mit dem Draht A zu

$$B = A + 0{\cdot}15995\ mg \text{ und}$$
$$B = A + 0{\cdot}16161\ \text{„ , d. h. im Mittel}$$
$$B = A + 0{\cdot}1608\ \text{„}\ \pm 0{\cdot}0006\ mg.$$

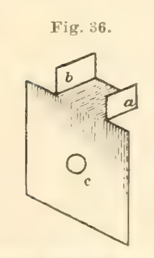
d) Abänderung der Wage durch Giesen.

Die *Salvioni*sche Wage wurde von *Giesen* in einer Arbeit [1]) verbessert, die er im physikalischen Institut des Prof. *Kayser* (Bonn) ausführte.

Giesen bringt das Mikroskop ganz außerhalb des Waggehäuses an. Ferner erhielt der Glasfaden bei a (Fig. 35) eine derartige Biegung senkrecht zur Zeichenebene, daß der Spinnwebfaden senkrecht auf der Ebene der Glasfeder stand. Diese befindet sich dann mit dem Mikroskope in einer Richtung.

Der Glaskasten bestand aus einem zylindrischen Gefäß von 14 *cm* Länge und 10 *cm* Durchmesser (die Achse des Zylinders horizontal). Vorne und hinten war das Gefäß durch aufgeschliffene Plangläser von 8 *mm* Dicke verschlossen; es konnte infolgedessen ausgepumpt und mit beliebigen Gasen gefüllt werden. Dieser Glaskasten war ferner mittelst Schrauben an einem entsprechend vertieften Holzblock befestigt, der auf einem soliden Wandkonsolbrett ruhte. Die Wage selbst war auf einem im Innern angebrachten Schlitten, ähnlich wie bei *Salvioni* montiert. Zum Festklemmen der Glasfeder am einen Ende diente eine einfache Vorrichtung, die man sich aus einem Blechstreifchen leicht herstellen kann. Sie ist in Fig. 36 abgebildet.

Fig. 36.



Zur Salvioni-Giesen-wage.

Durch die Öffnungen a und b wird die Glasfeder hindurchgesteckt, auch füllt man den Zwischenraum mit Siegellack aus. Durch die Öffnung c wird eine Schraube hindurchgeführt, so daß man das Blech und damit auch die Glasfeder um c drehen oder auch daselbst fixieren kann. Dadurch läßt sich die Feder, die 8 *cm* lang ist, den verschiedenen Belastungen anpassen.

Zur Herstellung von Gewichten benutzt *Giesen* Aluminiumdraht von 0·1 *mm* Stärke; man schneidet davon Stückchen von 4 *mm* Länge, möglichst alle gleich lang und wiegt sie miteinander auf einer guten Analysenwage. Das Einzelgewicht erfährt man durch Division. Dieses Verfahren ist natürlich nicht sehr genau. — Beim Mikroskop wendet *Giesen* 48fache Vergrößerung an.

Giesen benutzte die Wage 1. zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen; dabei wurde die Wage mit einer 200 *mg* schweren

[1]) Cit. S. 125.

Glaskugel von 2 *cm* Durchmesser belastet und das Gehäuse abwechselnd mit dem zu untersuchenden Gas und mit Luft gefüllt; 2. zur Bestimmung der Wasserhaut bei Glas und Metallen; 3. zur Bestimmung der Adsorption von Gasen durch Kohle. In allen diesen Fällen erwies sich das Instrument als recht brauchbar.

e) Weitere Abänderungen der Salvioni-Wage.

1. Eine weitere, aber kaum wesentliche Abänderung erfuhr die Wage durch *Charles M. Bazzoni.*[1]) Er erreichte mittelst eines Quarzfadens von 0·13 *mm* Dicke eine Empfindlichkeit von 0·07 γ für einen Teilstrich des Okularmikrometers. Ein noch feinerer Faden ergab eine solche von 0·01 γ. *Bazzoni* stellte (was übrigens *Salvioni* längst gefunden hatte) die Flüchtigkeit des Moschus fest.

2. Bei der Darstellung chemischer Präparate in sehr kleinem Maßstabe benutze ich neuestens eine ganz einfache *Salvioni*-Wage. Sie wird mit Hilfe einer Glasfeder verfertigt, die etwa 0·2 *mm* dick und 12 *cm* lang ist und deren freies Ende mittelst eines Wolframdrahtes ein Häkchen trägt, an dem man ein Platinbügelschälchen bzw. -Filterschälchen anhängen kann. Letzteres dient zum Absaugen der Kristalle. Die Feder ist z. B. an einer lotrecht aufgestellten Glasscheibe (drehbar, s. Fig. 36) montiert und das freie Ende spielt vor einer Kartonskala, die, empirisch geeicht, bis zu 50 *mg* reicht und halbe Milligramme schätzen läßt.[2]) Mikroskop und Gehäuse sind weggelassen, im unbenützten Zustand stülpt man eine Glasglocke über das Instrumentchen. Seine Herstellung erfordert keine Kosten, die Wägungen gehen sehr schnell vonstatten, auch ist es gegen Erschütterungen und Laboratoriumsluft unempfindlich.

II. Direkt zeigende Torsionswage von Hartmann und Braun, A.-G., Frankfurt a. M.

Die „Torsionswage" von *Hartmann* und *Braun* ist gleichfalls eine Schnellwage der Mikrochemie. Die Einrichtung ist aus der folgenden Fig. 37 zu entnehmen.[3]) Eine zarte, zwischen Spitzen gelagerte Achse, an deren Enden sich die Federn *F* und *f* befinden, trägt einen leichten Arm *a*, der mit dem Zeiger *b* verbunden ist. Von den beiden Federn ist die rückwärtige *f* mit der Justierschraube *g* in Verbindung, die vordere *F* hingegen mit einem Stellhebel *d*, dessen Drehung an dem Zeiger *c* abgelesen werden kann, der sich vor einer Kreisteilung bewegt. Dreht man

---

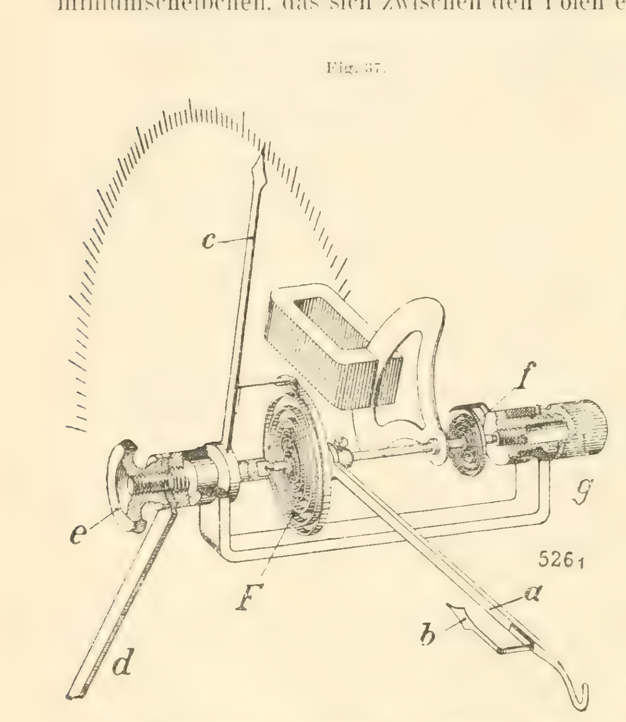
[1]) Journ. of the Franklin Institute **180** 461 (1915); Referiert im Chem. Zentralbl. I. 237 (1916).

[2]) Darnach ist das Instrumentchen im Sinne der eingangs gegebenen Definition keine Mikrowage. Die Erwähnung erfolgte, weil es bei mikrochemischen Arbeiten gute Dienste leisten kann.

[3]) *Fr. Voller*, Zeitschr. f. angew. Chemie **28** S. 54 (1915).

d im Sinne des Uhrzeigers, so wird die Feder *F* entspannt, dreht man im entgegengesetzten Sinne, so wird sie gespannt. Im letzteren Falle wird unter Vermittlung der Feder *F* der Hebel (Balken) *a* gehoben. Das zu wägende Objekt, z. B. ein Bügelschälchen, hängt man in den am Ende von *a* befindlichen Haken ein. Um das Gewicht zu erfahren, ist es nur notwendig, den Hebel *d* so lange zu bewegen, bis der Zeiger *b* auf eine bestimmte Marke, die die Nullstellung angibt, einspielt. Für die rasche Beruhigung des Balkens sorgt eine magnetische Dämpfung, ein leichtes Aluminiumscheibchen, das sich zwischen den Polen eines permanenten Magneten bewegt. Infolge dieser Einrichtung erfolgt die Einstellung des Zeigers fast aperiodisch.

Fig. 37.



Bau der Torsionsfederwage von *Hartmann* und *Braun*.

Die Justierfeder *f* kann vorgespannt werden, dadurch läßt sich der Balken mit einer Last in Anspruch nehmen, die die Maximalbelastung um $^1/_3$ bis $^1/_2$ ihres normalen Wertes übersteigt.

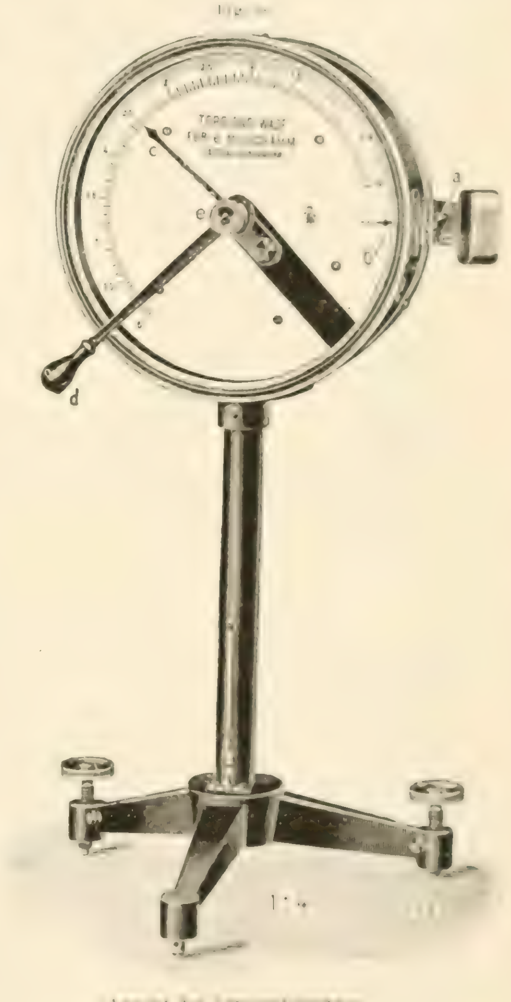
Die Intervalle der Skala entsprechen einem bestimmten Gewichtswert; bei dem für unsere Zwecke in erster Linie in Betracht kommenden Modell z. B. 0·02 *mg*. Man kann etwa den vierten Teil eines Intervalls noch schätzen, also bis auf etwa 0·005 *mg* genau wägen.

Die äußere Gestalt des Instruments ist aus Fig. 38 ersichtlich. Dabei haben die Buchstaben *a*, *b*, *c* und *d* dieselbe Bedeutung, wie in der Fig. 37. Wir erkennen, daß die Wage auf einer mit Fußschrauben versehenen Säule steht, so daß das Instrument unter Zuhilfenahme des Senkels lotrecht eingestellt werden kann. Der Mechanismus ist in dem Gehäuse enthalten, Skala, Einstellhebel und die beiden Zeiger *b* und *c* sind sichtbar. Das Ende des Balkens ragt bei *a* aus dem Gehäuse heraus. Während der Wägung klappt man die Blechkappe rechts zu, damit Balken und Schälchen vor Luftströmungen geschützt sind.

Der Hebel der nicht gezeichneten Arretierung ragt links unten aus dem Gehäuse heraus. Zur Vermeidung parallaktischer Ablesefehler können die Zeiger als Messerzeiger ausgebildet und die Skala mit einem über

die ganze Skalenlänge gehenden Spiegelbogen versehen werden, doch wird diese Einrichtung bisher nur bei den Instrumenten angebracht, die für Belastungen über 30 *mg* gebaut sind.

Die Maximallast, mit der das empfindlichste Modell beansprucht werden kann, beträgt 4 *mg* bei ungespannter oder 6 *mg* bei vorgespannter Justierfeder. Man kann also nur sehr leichte Bügelschälchen als Tara verwenden. Sie lassen sich nach dem *Donau*schen Preßverfahren (s. S. 105) herstellen, übrigens legt die Firma dem Instrument auch ein solches Bügelschälchen bei.



Die Wagen arbeiten außerordentlich rasch. „Bei geschultem Personal ist eine Stundenleistung von 400 bis 600 Wägungen mit einer Wage zu erreichen.“ *Hartmann* und *Braun* haben das Instrument in erster Linie für die Wägung der Metallfäden von elektrischen Lampen konstruiert, natürlich ist es auch für Rückstandsbestimmungen geeignet. Zu biochemischen Zwecken sind die Wagen unter anderem von *Ivar Bang*[1]) benutzt worden. — Folgendes ist die von der Firma den Instrumenten beigegebene

Gebrauchsanweisung.

„1. Die Wage ist mittelst der Stellschrauben lotrecht einzustellen.

2. Die an der rechten Seite des Gehäuses befindliche vernickelte Schutzkappe ist nach rückwärts zu schlagen, um das Ende des Wagebalkens frei zu legen.

3. Ist die Wage mit Arretiervorrichtung für den Wagebalken versehen, so wird der Hebel nach rechts gegen die Säule gedrückt, der

[1]) Biochem. Zeitschr. **49**, S. 21 (1913).

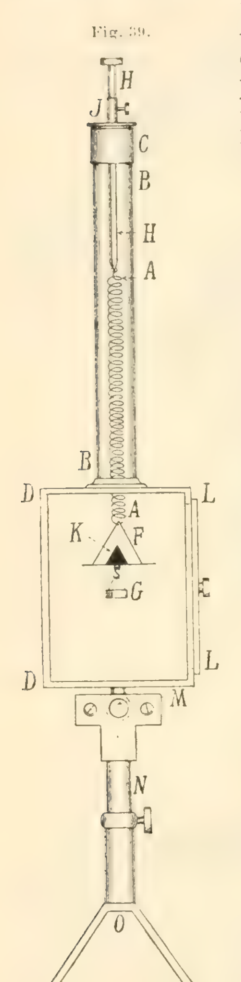
Pfeil auf dem wagerechten Arme des Arretierhebels zeigt dann auf „Frei“. Nach links gedrückt, bremst der Hebel das Spiel des Wagebalkens, und der Pfeil zeigt auf „Arretiert“.

4. Die Nullstellung wird geprüft, indem man den Skalenzeiger *c* auf den Nullpunkt der Skala einstellt; der Zeiger *b* muß alsdann auf den mittleren Strich der kleinen Skala einspielen. Etwaige Abweichungen reguliert man durch Drehen des Knopfes der Indexkorrektion auf der Rückseite des Gehäuses. Bei Wagen mit Wagschale erfolgt die Prüfung der Nullage in gleicher Weise, nachdem die Wagschale bereits vorher in den Haken des Wagebalkens *a* vorsichtig eingehängt worden ist.

5. Der zu wiegende Gegenstand ist vorsichtig in den Haken des Wagebalkens *a* einzuhängen, bzw. auf die Wagschale zu legen. Der Skalenzeiger *c* ist dann mittelst des Einstellhebels *d* soweit nach links zu drehen, bis der Zeiger *b* auf den mittleren Strich der kleinen Teilung einspielt. Das Gewicht des eingehängten Gegenstandes entspricht der Stellung des Skalenzeigers *c*.

6. Solange die Wage nicht im Gebrauch ist, muß zum Schutze des Wagebalkens die Kappe stets nach vorne geschlagen sein. Bei Wagen mit Wagschale ist letztere abzunehmen und in dem beigegebenen Kästchen aufzubewahren.“ [1])

Fig. 39.



Projektionsfederwage.

III. Die Projektionsfederwage.[2])

Zu Demonstrationen (z. B. zur Veranschaulichung des Gesetzes der konstanten Proportionen) benutze ich seit Jahren ein Apparatchen, das nach dem Prinzip der *Jolly*schen Federwage konstruiert ist, sich aber durch eine weit größere Empfindlichkeit auszeichnet. Die Einrichtung ist (vgl. Fig. 39) die folgende:

Eine Spiralfeder *A* ist in einem Gehäuse aufgehängt, das aus einer Glasröhre *B* mit Metallfassung *C* und aus einem parallelepipedischen Kästchen *D* besteht. Die Feder trägt am unteren Ende ein zartes Drahtgehänge *F*, auf dem selbst wieder mittelst eines Hakens das (Platin-) Arbeitsschälchen *G* hängt. Oben wird die Feder von einer Messingstange *H* getragen, die sich in der federnden Hülse *J* auf- und abschieben läßt. *K* ist eine aus Folie hergestellte Marke, die auf eine Skala projiziert wird, die die

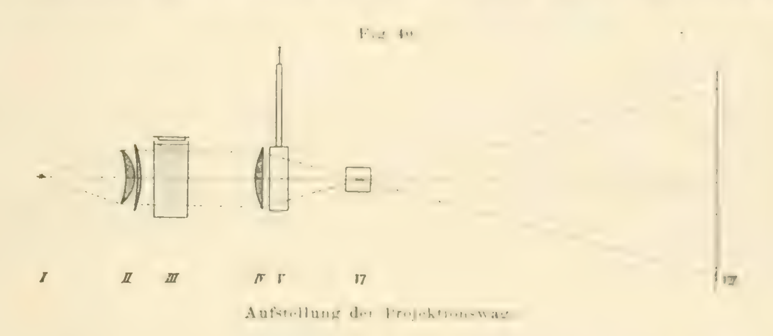
---

[1]) Preis der Torsionswagen 90—150 M.

[2]) *F. Emich,* Monatshefte f. Chemie. **36**. S. 436 (1915).

Stelle des sonst benutzten Projektionsschirmes einnimmt. Der untere, kastenartige Teil *D* des Gehäuses besitzt seitlich ein Türchen *L* zum Aus- und Einführen des Schälchens: die im Durchschnitt gezeichneten Wände sind aus Metall, die Vorder- und Rückwand jedoch aus Glas, und zwar muß die dem Projektionsschirm (der Skala) zugekehrte Scheibe teilweise Deckglasdicke (0·2 *mm*) besitzen, damit keine nennenswerte Verzerrung der Ausschläge eintritt. Das Kugelgelenk *M* ermöglicht die Vertikalstellung des Apparates bei nicht horizontaler Lage der optischen Bank, der untere Teil *N* dient zum Einklemmen in ein passendes Stativ, z. B. in den Reiter *O* des *Zeiß*schen Projektionsapparates. Die gesamte Anordnung ist noch aus Fig. 40 ersichtlich: es bedeuten: I die Lichtquelle, II den Kollektor, III eine mit halbprozentiger Kupfervitriollösung gefüllte Küvette zur Absorption der Wärmestrahlen[1], IV den Kondensor, V die Federwage, VI das Objektiv und VII die Skala. Letztere wird so weit gerückt, daß 10 *mg* einen Ausschlag von 20—40 *cm* ergeben. Ist sie z. B. auf Millimeterpapier

Fig. 40.



Aufstellung der Projektionswage.

gezeichnet, so können (in der Nähe) die Gewichte auf rund [illegible] *mg* abgelesen werden und bis zu dieser Grenze reicht auch bei raschem Arbeiten die Verläßlichkeit der Bestimmungen.

Viele Versuche wurden unternommen, um das passendste Federmaterial ausfindig zu machen: bisher sind die besten Resultate noch immer mit Stahl erhalten worden. Der Draht wird 0·05—0·07 *mm* stark genommen, man wickelt etwa 100 Windungen zu je 7 *mm* Durchmesser und erhält dann mit 10 *mg* einen wahren Ausschlag von ca. 20 *mm*. Das Schälchen wiegt ohne Deckel, der entbehrlich ist, 15 *mg* und besitzt 10 *mm* Durchmesser und 3 *mm* Höhe.

Die Ausschläge sind den Belastungen nicht völlig proportional, doch kann man die Fehler für die in Betracht kommenden Zwecke mit genügender Genauigkeit durch geringes Schiefstellen der Skala ausgleichen. Vgl. die punktierte Lage der Skala in der Figur.

Beim Beginn eines Versuches stellt man das Bild der Marke *K* auf Null, d. h. auf den untersten Strich der Skala, was durch Heben oder Senken

---

[1] Vgl. Anmerkung S. 68.

der Federwage oder der Stange H oder endlich durch Verschieben der Skala leicht zu erreichen ist. Hernach zeigt man die Proportionalität der Ausschläge durch Auflegen von zwei oder drei (gut justierten) Zentigrammgewichten. Endlich kann die Bestimmung vorgenommen werden, sie dauert bei Anwendung von Gips etwa 3 Minuten und ergibt stets einen Wassergehalt von 20·7—20·9% statt der berechneten 20·9%. Der Materialaufwand beträgt etwa 20 *mg*. Wenn man den Apparat nicht braucht, spannt man die Feder durch Auflegen eines größeren Gewichtes so weit, als es die Dimensionen des Kästchens gestatten.

Daß sich der Apparat zu weiteren Vorlesungsversuchen (und auch zu approximativen Bestimmungen überhaupt) eignet, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Tariert man ein Quarzglasstäbchen, so kann die Flüchtigkeit des Materials nach kurzem Erhitzen in der Knallgasflamme festgestellt werden.[1] Unter anderem habe ich auch Gasdichtebestimmungen in der Weise ausgeführt, daß an Stelle des Glühschälchens ein leichtes Glaskügelchen von etwa 24 *mm* Durchmesser aufgehängt wurde. Das Gehäuse wurde durch Verschmieren mit Vaselin abgedichtet und mit zwei Zuleitungsröhren versehen, die zu Entwicklungsapparaten für Wasserstoff und Kohlensäure führten. Aus dem Stande der Marke in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure ergab sich die Dichte der letzteren in drei Versuchen zu

1·53, 1·52 und 1·53

anstatt 1·53 für Luft = 1. Da die Feder durch das Glaskügelchen stark gedehnt wird, muß man aber die Röhre B (Fig. 39) entsprechend lang (z. B. gegen $\frac{1}{2}$ *m*) wählen und der Apparat verliert dadurch an Handlichkeit.[2])

Bei genaueren Versuchen, bei welchen die Verlängerung der Feder mittelst eines Horizontalmikroskops gemessen wurde, hat sich der Apparat wegen der Inkonstanz der Nullage, die wohl vor allem mit der elastischen Nachwirkung der Feder zusammenhängt, bisher nicht bewährt.

D. Mikrowagen mit elektromagnetischer Kompensation.

I. Die Wage von Knut Ångström.

Im Jahre 1895 beschrieb *Ångström* eine Mikrowage mit elektromagnetischer Kompensation.[3]) Das Instrument Fig. 41 besaß einen Aluminiumbalken von 2 × 46·7 *mm* Länge und 2·3 *g* Gewicht, der eine Belastung von etwa 1 *g* vertrug. Er war an Kokonfäden aufgehängt und in ähnlicher Weise wurden auch die Gehänge mit dem Balken verbunden; zu diesem Zwecke bestehen die Achsen C, D und E aus kleinen Glasröhren. Q ist ein Glimmerplättchen, das als Luftdämpfung dient. Der kleine Spiegel S ermöglicht die Ablesung mit Fernrohr und Skala. Durch den Anschlag W werden die Bewegungen des Balkens entsprechend begrenzt.

[1]) Vgl. S. 70.

[2]) Die bisher benötigten Projektionsfederwagen hat mir Herr Universitätsmechaniker C. Roczek (Physiologisches Institut, Graz) angefertigt, die fabriksmäßige Herstellung dürfte die Firma Spindler & Hoyer (Göttingen) übernehmen.

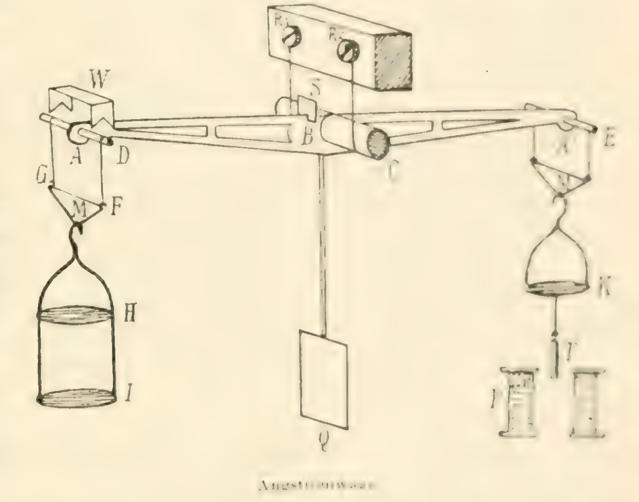
[3]) Öfersigt af kongl. vetenskaps-akademiens förhandlingar. Femtion deandra årgånden. Stockholm. S. 643 (1895).

Bei einem Abstand der Skala von 1 *m* gab ein Übergewicht von 0·2 *mg* einen Ausschlag von 22 *mm*, es konnte also etwa $^1/_{100}$ *mg* noch gewogen werden. *Ångström* benutzte sein Instrument zu Eichzwecken, er hat trotz der einfachen Konstruktion desselben offenbar sehr gute Resultate erreicht.

Die Spule *P* bewirkt durch die Anziehung, die sie auf den Magnet *T* ausübt, daß sich der Balken, nachdem man ein Gewicht (Wägegut) auf die linke Seite aufgelegt hat, wieder in die Ruhelage zurückbewegt; die Intensität des hierzu erforderlichen Stromes wird mittelst eines Spiegelgalvanometers gemessen.

Bei einer Neuausführung hätte ich nur gegen die Anwendung der Luftdämpfung Bedenken. Die Erfahrungen, welche ich an Mikrowagen gemacht habe, sprechen dafür, daß man den Luftströmungen, die im Gehäuse kaum zu vermeiden sind, so wenig Angriffsflächen als nur irgend möglich darbieten soll. Die Dämpfung dürfte auch deshalb entbehrlich sein, weil man die Wage — wie unten S. 144 angegeben wird — in einfacher Weise mittelst der Kompensationsspule beruhigen kann.

Fig. 4.



Ångströmwage.

Ein großer Vorteil dieser Art von Wagen besteht darin, daß ihre absolute Genauigkeit kaum begrenzt erscheint; es wäre meines Erachtens eine dankbare Aufgabe, zu untersuchen, ob in dieser Hinsicht das Prinzip von *Steele* und *Grant* oder das von *Ångström* das vollkommenere ist.

II. Die Wage von G. Urbain.

G. Urbain benutzte den *Ångström*schen Gedanken gleichfalls zum Bau einer Mikrowage.[1] Sie war in erster Linie zum Studium der Verwitterungserscheinungen bei Kristallen bestimmt und sollte vor allem schnell arbeiten; auch sollten die Wägungen bei höherer Temperatur und nötigenfalls im leeren Raum möglich sein. Dementsprechend konnte die Schale

[1] Comptes rendus 154, S. 347 (1912).

die das Wägegut trägt, in einen elektrischen Ofen eingesenkt werden. Durch Anwendung eines entsprechenden Stromes in der Spule, die die Anziehung besorgt, kann der Balken immer in die Nullage gebracht, bzw. in ihr erhalten werden. Die Ablesung am Galvanometer läßt ohne weiteres das Gewicht des Wägegutes erkennen, da Stromstärke und Belastung einander proportional sind. Man kann auch einen Nebenschluß beim Galvanometer so abgleichen, daß die Gewichte unmittelbar in einer bestimmten Einheit abgelesen werden können.

Wichtig ist, daß der Magnetismus der Nadel unverändert bleibt; die Spule darf deshalb nur mit sehr schwachen Strömen beschickt werden, auch soll sich die Nadel nicht erwärmen. *Urbain* konstruierte die Wage so, daß einige Milligramme mit einer Genauigkeit von der Ordnung der Hundertstelmilligramme gewogen werden konnten. Wir sehen also, daß die absolute Genauigkeit der *Ångström*-Wage nicht erreicht wurde; übrigens wird diese auch nicht erwähnt.

Der Balken mußte mit Rücksicht auf die sich entwickelnden Gase aus indifferentem Material bestehen. *Urbain* setzte ihn aus Glasstäbchen von $^{4}/_{100}$ *cm* Dicke zusammen, gab ihm Dreiecksform und 8 *cm* Länge. An Stelle von Schneiden gelangten Platindrähte von $^{3}/_{100}$ *mm* Dicke zur Anwendung. Die Tragkraft betrug etwa 100 *mg*.

Die Eichung geschah mittelst gewöhnlicher Gewichte bei voller Belastung, da sich die Empfindlichkeit mit der Belastung veränderte.

Der elektrische Ofen, der nur für nicht sehr hohe Temperaturen gebraucht wurde, bestand aus einem Dewargefäß, in das eine dünndrahtige Spule eingesenkt wurde; die Drähte waren durch ein Gestell aus Glasstäben gestützt. Die Erwärmung des Ofens beeinträchtigte, wie *Urbain* mitteilt, die Angaben der Wage nicht merklich.

III. Hochempfindliche Mikrowage mit elektromagnetischer Kompensation.[1]

Da das Arbeiten mit elektromagnetischer Kompensation eine Reihe von Vorteilen versprach, habe ich versucht, die *Ångström*-Wage entsprechend zu verfeinern. Es ist dies, wie die folgenden Zeilen beweisen, geglückt, indem gegenüber dem ursprünglichen Modell rund die hundertfache Empfindlichkeit erreicht wurde. Dabei ist die neue Wage verhältnismäßig leicht zusammenzustellen, da man das Gehäuse bei jedem Mechaniker anfertigen lassen kann, und da der Balken ebenso einfach ist, wie der der *Nernst*-wagen. Die sonst notwendigen Behelfe, wie Widerstand und Galvanometer, sind in den meisten chemischen Instituten vorhanden, so daß als nennenswerte Anschaffung fast nur das Horizontalmikroskop übrig bleibt.

Bei dem Bau des Instrumentes war u. a. der Gedanke maßgebend, es möglichst als „Nullinstrument“ einzurichten. Es gelang dies dadurch,

[1]) Noch nicht veröffentlicht. — Über einschlägige vorläufige Mitteilungen vgl. Chem.-Ztg. S. 1462 (1913) und Die Naturwissenschaften, 3. Jhrg. S. 698 (1915).

daß ich den Magnet, der von der stromdurchflossenen Spule angezogen wird, auf derselben Seite des Balkens anbrachte, auf der das Wägegut hängt. An dem anderen Balkenende hängt ein konstantes Gegengewicht. So ist das bewegliche System in dem entscheidenden Momente immer in genau derselben Weise in Anspruch genommen und alle Durchbiegungen, Spannungen und die Torsion des Quarzfadens sind damit so vollkommen als möglich ausgeschaltet.

Im übrigen erinnert die Wage mehrfach an die Seite 102 beschriebene hochempfindliche *Nernst*-Wage, die sie in bezug auf die erreichte Empfindlichkeit um das Drei- bis Sechsfache übertrifft. Die Arbeitsweise ist eine ganz ähnliche, immerhin noch weit bequemere. Namentlich entfällt wegen der Proportionalität der (Galvanometer-) Ausschläge das eigentliche Eichen, man hat sich nur durch eine Anzahl von Rückstandsbestimmungen von der Brauchbarkeit der Wage zu überzeugen. Der Wägebereich ist ein größerer; im vorliegenden Fall erstreckte er sich bis zu etwa 0·2 *mg*. Bemerkenswert ist auch noch, daß die Genauigkeit der Wägung in erster Linie von der Genauigkeit der Messung der Stromstärke abhängt, so daß diese Genauigkeit z. B. dieselbe bleibt, ob man nun 0·02 oder 0·2 *mg* wägt. Man hat eben immer die drei bzw. vier (Ziffern-) Stellen zur Verfügung, die die Galvanometerablesung ergibt. Da man durch Zuschaltung eines passenden Nebenschlusses die Galvanometerskala immer zur Ausnützung bringen kann, beträgt die Genauigkeit einer Wägung 1 : 10^4, so lange das Wägegut schwerer als 15 γ ist. Die Wage könnte deshalb namentlich für die Bestimmung kleiner Rückstände empfohlen werden. — Noch sei erwähnt, daß sich Störungen durch den Erdmagnetismus nicht gezeigt haben, ebensowenig hatte die Nähe der elektrischen Straßenbahn (die in einer Entfernung von etwa 34 *m* an der Arbeitsstelle vorüberfährt) einen Einfluß. Nur die Erschütterungen des Bodens störten ein wenig, es war aber einerlei, ob ein Lastwagen vorüberfuhr oder ein Wagen der Straßenbahn.

Da *Urbain* seine Wage für größere Belastungen gebaut hatte, schien es mir vor allem wünschenswert, ein Modell für recht kleine Belastungen auszuprobieren. Es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, daß es auch für größere Belastungen gebaut werden könnte. Inwieweit übrigens Unterschiede zwischen meinem und dem *Urbain*schen Modell bestehen, kann ich nicht angeben, da mir eine genauere Beschreibung der *Urbain*-Wage als die in den Compt. rendus [1]) erschienene nicht zur Verfügung steht.

1. Beschreibung der Wage.

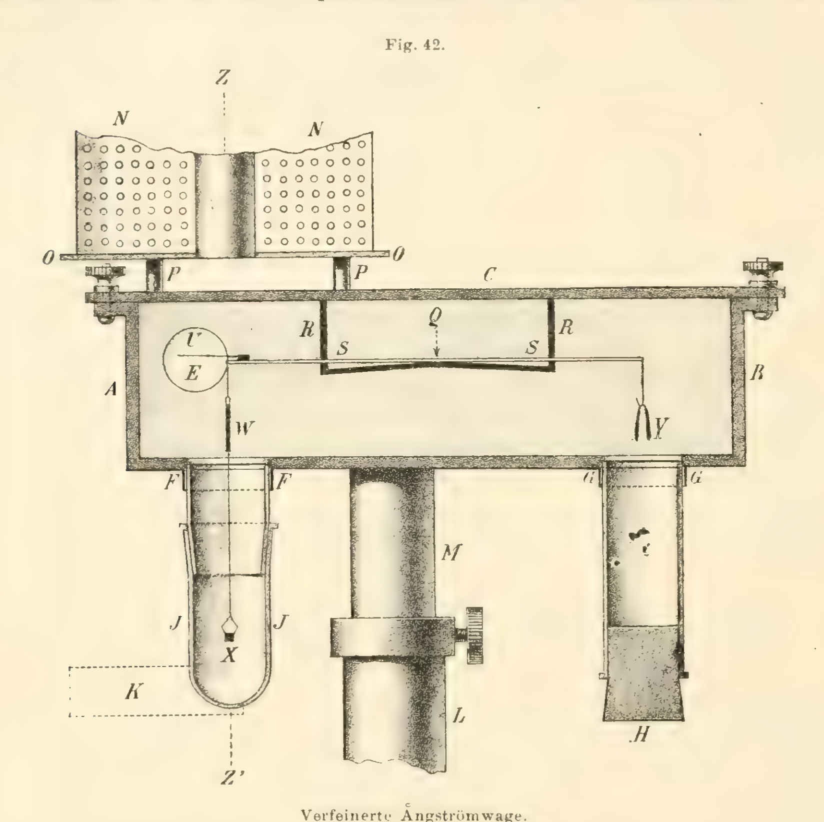
Wir verweisen zunächst auf die Figuren 42, 43 und 44, in denen die übereinstimmenden Teile mit denselben Buchstaben bezeichnet sind. Dabei ist Fig. 42 in zwei Drittel, Fig. 43 in drei Viertel und Fig. 44 in einem Sechstel der natürlichen Größe gehalten.

[1]) l. c. S. 137.

a) Das Gehäuse,

in Fig. 42 im Durchschnitt gezeichnet, besteht aus einem Messingkästchen *A B*, das einen aufgeschliffenen, abnehmbaren Deckel *C* besitzt. Zur Fixierung desselben dienen die beiden Schrauben links und rechts. In der vorderen und in der rückwärtigen Gehäusewand befindet sich je eine Fensteröffnung, die mittelst eines aufgekitteten Deckgläschens (ca. $^1/_2$ *mm* dick) verschlossen ist. Das rückwärtige Fenster ist bei *E* sichtbar, das vordere befindet sich an der korrespondierenden Stelle der Vorderwand. In den

Fig. 42.



Verfeinerte Ångströmwage.

Boden des Kästchens sind zwei Rohrsutzen *F* und *G* eingelötet, in die je ein Glasrohr (mittelst Picein) eingekittet ist. Das Glasrohr links besteht wie bei dem Gehäuse von *Steele* und *Grant* aus zwei aufeinandergeschliffenen Teilen, das Rohr rechts ist bloß mit einem Kork *H* verschlossen.[1] Das probierrohrartige Verschlußrohr *J* trägt unten einen Korkgriff *K*, der sich bei der Drehung des Rohres nach rückwärts auf eine passende Un-

[1]) Für das Rohr rechts besteht keine eigentliche Notwendigkeit. Ich habe es hauptsächlich aus Gründen der Symmetrie (um die Luftströmungen entsprechend zu beeinflussen) angebracht.

terlage (z. B. auf eine an die Säule *M L* angesetzte Korkscheibe) schiebt, damit das Rohr nicht infolge seines Gewichts herabfallen kann. In den Gehäuseboden ist auch noch die Stange *M* eingelötet, die von der Hülse *L* getragen wird.

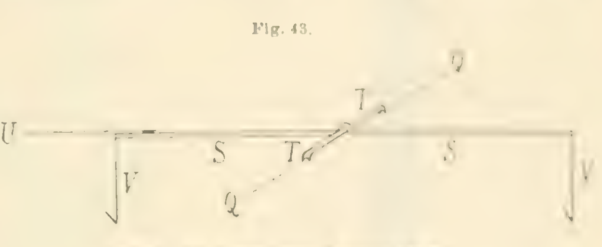
Auf dem Deckel *C* steht unter Vermittlung eines niedern dreibeinigen Tischchens *O* die Kompensationsspule *N*, die bei dem in Rede stehenden Modell aus ca. 150 *m* Kupferdraht von 0·7 *mm* Stärke gewickelt war. Im Innern sind an dem Deckel *C* zwei Drahtbügel *E* befestigt (in der Figur nur einer sichtbar), sie tragen den Quarzfaden *Q* (senkrecht zur Zeichenfläche), auf dem der Balken wie bei der *Nernst*-Wage ruht.

Der Grundriß des Gehäuses ist der eines sehr langgestreckten Sechseckes; infolgedessen beträgt die Weite des Innenraumes (senkrecht zur Zeichenfläche) in der Mitte 35 *mm*, rechts und links aber nur 10 *mm*.

b) Der Balken

ist ein Quarzröhrchen, das, beiderseits zugeschmolzen[1], eine Länge von 82 *mm*, einen äußeren Durchmesser von 0·7 *mm* und eine Wandstärke von 0·15 *mm* besitzt. In der Mitte ist ein horizontales Querstück von derselben Dicke und von etwa 7 *mm* Länge angeschmolzen (*T* in Fig. 43). An den Enden des letzteren befinden sich Kerben, die ein bequemes Auflegen des Balkens auf den Quarzfaden ermöglichen. Der Zeiger *U* am linken Balkenende ist ein Quarzfaden, den man z. B. mittelst Selen angekittet hat. Die Quarzhäkchen *V* sind ganz wie bei der hochempfindlichen *Nernst*-Wage angeordnet. Der Balken ist natürlich nicht ganz gerade, sondern ein wenig nach abwärts gebogen; nötigenfalls kann die Schwerpunktslage auch mittelst angekitteter Platin- oder Quarzstückchen beeinflußt werden.

Fig. 43.



Balken zur verbesserten Anordnung.

Das Gehänge links trägt den Kompensationsmagneten *W*; er wird aus einem 10 *mg* schweren Stück einer 0·4 *mm* starken Nähnadel verfertigt, das man eine Zeitlang mittelst eines kräftigen Elektromagneten magnetisiert. Das Magnetstäbchen hängt an einem Platindraht von 0·05 *mm* Durchmesser, der oben zu einer Öse geformt ist. Er ist dann weiter durch das Nadelöhr gezogen, passend geschlungen und endlich noch einige Male um die Nadel gewunden. Am unteren Ende ist er zu einem Häkchen gebogen, auf dem das 2 *mg* schwere Bügelschälchen *X* hängt. Die Spule *N* sollte möglichst genau über dem Magneten angebracht werden; in Ermangelung passender

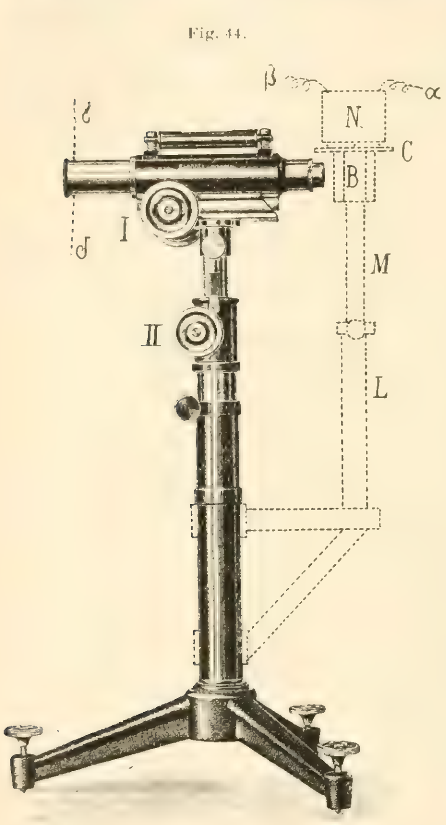
[1]) Vgl. die Anmerkung Seite 61.

Hilfsmittel habe ich mich damit begnügt, die Einstellung durch einfaches Visieren zu besorgen, und der Erfolg hat gezeigt, daß dieses primitive Verfahren ausreicht.

c) Das Ablesemikroskop.

Das Gehäuse mit dem einmontierten Balken wird an einem *Engelmann*schen (Horizontal-) Ablesemikroskop so angebracht, daß man mit dem Mikroskop durch die beiden Fenster schauend den Zeiger *U* im Gesichtsfeld erblickt.

Fig. 44.



Aufstellung der verfeinerten Ångströmwage.

Da das erwähnte Instrument dem Chemiker kaum bekannt ist, sei eine kurze Beschreibung eingeschaltet.[1]) (Vgl. Fig. 44.)

Der Mikroskoptubus sitzt zunächst auf einem horizontalen Schlitten, der mittelst Zahn und Trieb *(I)* bewegt und damit auf das Objekt eingestellt werden kann. Ebenso ist er in vertikaler Richtung beweglich *(II)*, die Größe der Verschiebung ist an einer (in der Figur deutlich sichtbaren) Skala ablesbar. (Infolgedessen kann das Instrument auch als Kathetometer für Höhenmessungen bis zu 8 *cm* benutzt werden.) Der Tubus ist ferner in einer horizontalen Ebene dreh- und feststellbar. Im Okular ist eine 100teilige Skala angebracht.

Die Befestigung der Wage an der Mikroskopstativsäule ist aus der Abbildung leicht zu entnehmen. Wir sehen dabei das Gehäuse (punktiert) von der (rechten) Seite.

Zur Beleuchtung des Gesichtsfeldes bringt man in die verlängerte Tubusachse einen Spiegel, der unter entsprechendem Winkel von Tages- oder Lampenlicht getroffen wird. Hinter dem Fenster *E* (Fig. 42) kann als Kondensor eventuell eine einfache Plankonvexlinse eingeschaltet werden. Das Stativ selbst wird endlich, wie die anderen Wagen, s. z. B. S. 103, auf einer Marmorkonsolplatte festgemacht.

[1]) Vgl. etwa Preisliste NR 51, Seite 61 der optischen Werkstätte von *R. Winkel* in Göttingen. Die an dem Instrument (Preis 110 M.) normalerweise angebrachte Libelle ist für unsere Zwecke entbehrlich.

Beim Mikroskope benutzte ich Objektiv a_3 von *Zeiß* und ein Mikrometerokular $f = 15$ *mm*, wodurch sich bei 17 *cm* Tubuslänge eine 70fache Vergrößerung ergibt. Eine einfache Rechnung lehrt, daß man mittelst dieser Anordnung mindestens ebenso kleine Veränderungen in der Lage des Balkens feststellen kann, wie bei der von *Pettersson* (S. 77) benutzten Anordnung.

d) Die elektrische Einrichtung.

Die Enden α und β der Spule *N* sind der Reihe nach verbunden mit

1. einem Morsétaster,
2. einem Stöpselrheostaten von 0·1—20.000 Ohm,
3. einer Akkumulatorenbatterie von 4 Zellen und
4. einem Galvanometer.

Das letztere ist so eingerichtet, daß man je nach dem Nebenschlußwiderstand als kleinste Einheit ablesen kann[1]:

0·01 Ampère,
0·001 „ und
0·0002 „

Dabei läßt sich $^1/_{10}$ einer Einheit (die garantierte Genauigkeit) noch gut schätzen. Zur letzten Ausgleichung der Stromstärke ist noch z. B. zwischen 2. und 3. die Einschaltung eines Schieberwiderstandes empfehlenswert, den man sich aus einem [-förmig gespannten Nickelindraht von 1 *mm* Dicke und $^1/_2$ *m* Länge und einer darauf gleitenden Messingspange leicht herstellen kann.

e) Montierung des Balkens.

Man hebt die Platte *C* (Fig. 42) vom Gehäuse ab und unterstützt sie (z. B. mittelst zweier Kochringe od. dgl.) so, daß man bequem an den Drähten *R* manipulieren kann. Dann wird der Quarzfaden *Q* mittelst Schellack an die Drähte *R* angekittet. Wie bei der hochempfindlichen *Nernst*-Wage sorgt man dafür, daß er nicht straff gespannt sei. Nun legt man den Balken darauf und justiert auf die gewünschte Empfindlichkeit. Die Platintara *Y* (Fig. 42) im beiläufigen Gewichte von 1·5 *mg* wird so lange verändert, bis der Balken schön einspielt. Natürlich können diese Operationen nur teilweise ohne Gehäuse gemacht werden. So wie der Balken die notwendige Empfindlichkeit erreicht hat, bleibt er frei nicht ruhig, und man muß ihn ins Gehäuse bringen. Doch ist es dabei natürlich noch nicht notwendig, die Platte *C* zu fixieren oder mit Vaselin abzu-

[1]) Diesen Anforderungen entspricht z. B. das Präzisions-Millivoltmeter von *Hartmann* u. *Braun*, Frankfurt a. M. (mit entsprechenden Nebenschlußwiderständen), Preis ca. 200 M.

dichten. Schließlich wird der Balken mittelst Schellack an den Quarzfaden angekittet und das Gehäuse definitiv zusammengestellt.

Bei dem zuletzt benutzten Modell entsprechen 10 Teilstriche des Okularmikrometers etwa 1·5 γ. Für so kleine Gewichte benutze ich Aluminiumdraht von ca. 50 μ Durchmesser.[1] Man kann z. B. unter dem binokularen Mikroskope ganz gut Stückchen von 0·2 *mm* abschneiden, die sich mittelst einer Präpariernadel (angenehmer als Pinzette) in das Schälchen einführen lassen. Zur genaueren Auswertung dient die Messung der Stromstärke, worauf wir unten zu sprechen kommen. Dann kann natürlich auch ein Stückchen Platindraht von 0·1—0·2 *mg* Gewicht, das auf der *Kuhlmann*-Wage gewogen wurde, benutzt werden.

Die Bewegung des Balkens soll auf einen kleinen Winkel beschränkt werden. Das kann natürlich in verschiedener Weise geschehen. Am einfachsten ist es wohl, wenn man quer über die Drähte R zwei passend geformte Platindrähte oder Quarzstäbchen so legt, daß der Balken etwa in den Punkten S (Fig. 43) anstößt. Diese Drähte sind nicht eingezeichnet. Eine Arretierung besitzt der Balken nicht: sie ist ganz unnötig.

Ein leichter Papierschirm γ δ schützt die Wage vor den Wärmestrahlen, die vom Kopf des Beobachters ausgehen.

2. Gebrauch der Wage bei Rückstandsbestimmungen.

Das Arbeiten mit der elektromagnetischen Mikrowage ist ein sehr einfaches und rasches; es ergibt sich aus dem bisher Gesagten fast von selbst.

Man bringt die Wage, wenn nötig, ins Gleichgewicht, so daß der Balken frei zwischen den Drähten schwingt, die seine Bewegung begrenzen. Ich verfahre zu diesem Zweck wie bei der hochempfindlichen *Nernst*-Wage, d. h. ich mache die Schälchen (Arbeits- und Kontrollschälchen) so lange leichter oder schwerer, bis der gewünschte Effekt erreicht ist. Eine genaue Einstellung auf einen bestimmten Teilstrich des Okularmikrometers ist natürlich nicht notwendig, da man zu diesem Zweck das Mikroskop mittelst Schraube H (Fig. 44) heben oder senken kann. Wohl aber ist es aus naheliegenden Gründen wünschenswert, daß Arbeits- und Kontrollschälchen annähernd denselben Ausschlag hervorbringen. Eine Übereinstimmung auf 0·001 *mg* ist nicht schwer zu erreichen. Um den im Anfang lebhaft schwingenden Balken zu beruhigen, schließt man den Kompensationsstrom durch kürzeres oder längeres Niederdrücken des Tasters. Dabei wird ein größerer Widerstand, z. B. 10.000 Ohm, eingeschaltet. Hat man die gewünschte Einstellung erreicht, so wird z. B. das Arbeits- mit dem Kontrollschälchen vertauscht, neuerdings abgelesen und diese Vertauschung

[1] „Haardraht" von *Hartmann* und *Braun*, A.-G. Frankfurt a. M. Von einem Draht von „0·0513 *mm*" Durchmesser wogen 10 *cm* 0·67 *mg*. (Die Rechnung ergibt dann unter Zugrundelegung der gewöhnlichen Dichte des Aluminiums einen etwas größeren Durchmesser.)

einige Male wiederholt. So ergeben sich die definitiven Ruhelagen und man erhält die Gewähr, daß die Wage einen stationären Zustand angenommen hat. Er pflegt sich dann innerhalb der Arbeitszeit, die für eine Rückstandsbestimmung erforderlich ist, nicht merklich zu ändern. Tritt dennoch eine kleine Änderung ein, so kann die Nullage mittels der Schraube *(II)* des Mikroskops korrigiert werden. Natürlich sind die Schälchen gut vor Staub zu schützen und vor dem Gebrauch schwach auszuglühen. Das Kontrollschälchen hängt immer an der Wage, wenn sie nicht gebraucht wird; vgl. darüber die hochempfindliche *Nernst*-Wage.

Zur Aufnahme von Arbeits- und Kontrollschälchen dient ein kleiner Doppellöffel aus Platinblech (etwa nach Abbildung 24, S. 112), die Vertiefungen desselben sind halbkugelförmig (Durchmesser der Halbkugel etwa 5 *mm*), damit die kleinen Schälchen nicht umfallen. Ein gerade nicht gebrauchtes Schälchen hängt man an einem Platinhäkchen auf, das z. B. in dem Kork eines Pulvergläschens steckt. So ist das Schälchen immer bequem zugänglich und vor Staub geschützt.

Hat man das Arbeitsschälchen mit dem Wägegut beschickt, so wird es wieder eingehängt; natürlich senkt sich jetzt der Balken. Man stellt nun bei großem Vorschaltwiderstand den Taster auf dauernden Kontakt[1] und verringert den Widerstand systematisch so lange, bis die Gleichgewichtslage erreicht ist. Das geht nicht langsamer, eher schneller von statten, wie das Auflegen der Gewichte bei der Analysenwage, da ja das fortwährende Arretieren wegfällt. Schließlich wird die Stromstärke am Galvanometer abgelesen. Sie ist, wie schon *Urbain* gefunden hat, dem Gewicht des Wägegutes proportional.

Es versteht sich, daß man das Galvanometer zuerst immer auf die kleinste Empfindlichkeit schaltet und sie erst nach und nach so weit als nötig vergößert.

Bei dem in Rede stehenden Modell ergab sich durch Wägung eines Platindrahtes von 0·096 *mg* Gewicht, daß

1 Milliampère . . . . 0·78 γ entsprach.

Da das Galvanometer 0·2 Milliampère abzulesen und 0·02 Milliampère zu schätzen erlaubte, betrug die kleinste schätzbare Gewichtsmenge

0·015 γ oder 0·000015 *mg*.

Nach dem oben Angegebenen brachte diese Masse noch eine gut erkennbare Änderung der Gleichgewichtslage hervor. Auch die Konstanz der letzteren war bei dieser Empfindlichkeit eine völlig zufriedenstellende. Man könnte mit der angegebenen Einrichtung vielleicht noch ein bißchen weiter gehen, ich habe aber darauf verzichtet, weil schon das Arbeiten mit Hundertstelmilligrammen, das der erwähnten Empfindlichkeit

[1] Bekanntlich besitzen die *Morse*-Taster zu diesem Zweck eine besondere Schraube.

entspricht, so ziemlich die Grenze dessen bildet, was man mit freiem Auge noch leisten kann.

Auf weitere Einzelheiten in die Arbeitsweise braucht nicht eingegangen zu werden, da sie sich, wie wiederholt bemerkt, mit der bei der hochempfindlichen Nernstwage beschriebenen deckt. Ein Unterschied besteht höchstens insofern, als das Glühen der Proben stets im „gekerbten Tiegel" (S. 117) vorgenommen wurde, da, wie auch schon erwähnt, die nur 2 *mg* schweren Schälchen zu leicht umfallen.

Außer dem im Vorangehenden ausführlich beschriebenen Modell habe ich noch ein anderes (und dieses in verschiedenen Aufstellungen) mit demselben Erfolg benützt. Es unterschied sich, abgesehen von unwesentlichen Einzelheiten, durch die Dimensionen und die (auch wiederholt gewechselte) Entfernung der Kompensationsspule, ferner durch den Umstand, daß Magnet und Wägegut auf verschiedenen Seiten des Balkens hingen — eine Anordnung, die zwar gewisse Bequemlichkeiten, dafür aber (s. oben eingangs des Kapitels) eine weniger vollkommene Kompensation bietet. — Die zum Schluß folgenden

Beleganalysen

gebe ich ganz ohne Auswahl, sie bilden eine Reihe, d. h. sie wurden unmittelbar hintereinander ausgeführt.

1. 131·5 Teile (Milliampère oder ca. 92 γ) Quecksilberchromat gaben 93·15 × 0·2 = 18·63 Teile Chromoxyd oder 14·2% (berechnet 14·0%).

2. 112·25 Teile (Milliampère × 0·2 oder 17 γ) derselben Substanz gaben 15·7 Teile oder 14·0% Rückstand.

3. 73·8 Teile (Milliampère × 0·2 oder 12 γ) derselben Substanz gaben 10·3 Teile oder 14·0% Rückstand.

4. 83·1 Teile (Milliampère × 0·2 oder 13 γ) platinchlorwasserstoffsaures Chinolin gaben 22·9 Teile Rückstand oder 27·6% (berechnet 27·7% Pt).

5. 47·35 Teile (Milliampère oder 37 γ) Guanidiniumchloroaurat gaben 116·7 × 0·2 = 23·34 Teile Gold oder 49·3% (berechnet 49·4%).

Schlußbemerkung.

Am Schlusse der Darstellung will ich den Wunsch aussprechen, daß es dem Arbeitenden auf Grund des Vorangehenden gelingen möge, die für seinen speziellen Fall brauchbarste Wage auszusuchen. Genaue Ratschläge sind wohl schwer zu geben, da die besonderen Wünsche zu sehr in Betracht kommen. Vielleicht wird die Wahl erleichtert, wenn wir schließlich eine Übersicht bringen, die die absolute und relative Genauigkeit der besprochenen Instrumente enthält. Einige Zahlen der Tabelle gelten nur annähernd, da sie auf Schätzungen beruhen.

Jahr d. Veröffentlg. bzw. Erfindung	Benennung der Wage	Maximale Masse		[illegible]	
		der Tara	des Wagegutes	absolut in Mikrogrammen	relativ
1886/7	Wage von *Warburg* u. *Ihmori*	0·5 *g*		[illegible]	10^{-}[illegible]
1879	Spitzenwage von *Stückrath*	1 *g*		[illegible]	[illegible]
1906	Kleine Analysenwage v. *Kuhlmann*	20 *g*		1—2	10^{-}[illegible]
1909	Wage von *Steele* und *Grant*, Type *A*	?		[illegible]	?
	Wage von *Steele* und *Grant*, Type *B*	0·1 *g*		[illegible]	10^{-}[illegible]
1911	Nitonwage von *Gray* u. *Ramsay*	?		0·0025	?
1912	Radiumwage von *Gray* und *Ramsay*	?	25 *mg*	0·014	0·5 × 10^{-}[illegible]
1914	Wage von *H. Pettersson* . .	0·25 *g*		[illegible]	10^{-}[illegible] bis 10^{-}[illegible]
1914	Wage von *F. W. Aston* . . .	?	0·04 *mg*	0·04	10^{-}[illegible]
1902	Gewöhnliche *Nernst*-Wage .	ca. 0·2 *g*	5 *mg*	3	0·5 × 10^{-}[illegible]
1915	Verfeinerte *Nernst*-Wage, Mod. *A*	„ 15 *mg*	0·1 *mg*	0·1	10^{-}[illegible]
	Verfeinerte *Nernst*-Wage, Mod. *B*	„ 50 *mg*	0·3 *mg*	0·3	10^{-}[illegible]
1915	Wage von *Riesenfeld* und *Möller*	„ 17 *mg*	5 *mg*	0·03	10^{-}[illegible]
1903	Wage von *Salvioni*	?	1—200 *mg*	1—20	10^{-}[illegible] bis 10^{-4}
1912	Torsionswage von *Hartmann* und *Braun* (kleinstes Mod.)	2 *mg*	4 *mg*	5	10^{-}[illegible]
1912	Projektionsfederwage . . .	20 *mg*	30 *mg*	30	10^{-}[illegible]
1895	Wage von *Ångström* . . .	1 *g*		1	10^{-}[illegible]
1912	„ „ *Urbain*	?	2 *mg*	20	10^{-}[illegible]
1916	Verfeinerte *Ångström*-Wage	2 *mg*	0·2 *mg*	0·015	10^{-}[illegible] bis 10^{-4}

Über den Nachweis des Verhaltens von Arsen in anorganischer und organischer Form im Organismus, insbesondere über die Ausscheidung im Harn.

Von **E. Sieburg**, Rostock.

Jeder, der sich mit dem Verhalten von Arsenverbindungen im animalischen Organismus beschäftigt, wird zunächst Stellung nehmen müssen zur Frage des „normalen Arsens". Ein Urteil ist hier, so hochbedeutsam die Frage auch ist, keineswegs leicht, da die Forschungen und Angaben bis heute noch nicht zu einheitlichen Anschauungen führen konnten.

Als ein zweiter, für derartige Untersuchungen wichtiger Punkt ist zu berücksichtigen, zu welchen Geweben und Organen das eventuell vorhandene normale oder auch künstlich eingeführte Arsen die größte Affinität habe und mit welchen Sekreten oder Exkreten es den Körper verläßt.

I. Das normale Arsen.

Bereits im Jahre 1839 legte *Orfila* der Academie royale de médecine in Paris eine Abhandlung vor: De l'arsenic naturellement contenue dans le corps de l'homme. *Orfila* konnte aber seine Behauptung nicht aufrecht halten. Die von der Pariser Akademie der Wissenschaften berufene Kommission, der *Boussignault*, *Dumas*, *Regnault* und *Thénard* angehörten, die sich mit dem normalen Arsen befaßte, kam 1841 zu einem negativen Resultat.[1])

Im Jahre 1899 trat *A. Gautier* in Paris von neuem mit der Behauptung hervor, daß alle pflanzenfressenden und fleischfressenden Wirbeltiere und auch der Mensch konstant physiologischer Weise Arsen enthalten, und zwar in der Schilddrüse.[2]) Er digerierte 100 *g* Thyreoidea mit 0·5 *g* eines sehr aktiven Pepsins und 0·15⁰/₀iger Salzsäure 60 Stunden hin-

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. d. sc. **12**. 1076 (1841).

[2]) Die wichtigsten Arbeiten *Gautier*s über diesen Gegenstand siehe: Compt. rend. de l'acad. d. sc. **129**. 929 (1899); **130**. 284 (1900); **131**. 361 (1900); **134**. 1394 (1902); **135**. 832 (1902); **137**. 158, 295, 374 (1903); **139**. 101 (1904). Bull. soc. chim. **23**. 4. 302 (1900); **24**. 252 (1901); **27**. 135, 833, 843, 1030 (1902); **29**. 639, 913 (1903). — Ann. Chim. Phys. **8**. 384 (1876). — Ztschr. f. physiol. Chem. **36**. 391 (1902). — Compt. rend. de la soc. biol. **54**. 727 u. **55** 1242.

durch bei 38°. Der unverdaute Rückstand, aus elastischen Fasern, Keratinsubstanzen, wenig Fett und pulveriger Substanz bestehend, wird abfiltriert, gewaschen und in sehr verdünntem Ammoniak aufgenommen, worin sich die Nukleinsäuren mit dem arsenhaltigen Komplex lösen. Hierauf werden sie durch Essigsäure wieder abgeschieden. Die Peptonlösung ist dagegen völlig arsenfrei. Nach *Gautier* koexistieren hiernach in der Thyreoidea neben den gewöhnlichen Phosphornukleinen auch Arsennukleine, und zwar kommt auf 127 *g* frischer Drüse ziemlich konstant 1 *mg* metalloides Arsen oder da deren mittleres Gewicht beim Menschen etwa 21 *g* beträgt, auf eine Drüse etwa 0·17 *mg* Arsen.

Manche Organe enthalten gar kein, andere, wie das Gehirn wieder inkonstant, manche dagegen wieder regelmäßig Arsen. Letztere sind die Gebilde ektodermalen Ursprungs, vor allem die Haut mit ihren Anhängseln. Hierauf begründet *Gautier* eine geistvolle Theorie, indem er einmal seinem „normalen Arsen" eine hohe physiologische Bedeutung im allgemeinen beilegt und es dann im besonderen zu den Geschlechtsfunktionen bringt. Im normalen Blut kreist nämlich das Arsen in so minimalen Mengen, daß es sich darin nicht nachweisen läßt. Die Thyreoidea fängt es ab und scheidet nahezu ihr gesamtes Arsen beim Weibe mit dem Menstrualblut in einer Menstruationsepoche aus. Man gewinnt dieses Blut zu analytischen Zwecken ziemlich quantitativ, wenn man es in hydrophiler Gaze auffängt. 1 *kg* Blut enthält 0·28 *mg* Arsen, und da die Frau etwa 400—500 *g* (bei unseren deutschen Frauen ist es aber sehr viel weniger! Verf.) in einer Periode verliert, so gibt sie hiermit etwa 0·14 *mg* Arsen aus. Wie die arsenhaltigen Proteine der Thyreoidea das Leben im allgemeinen und die Bildung der Organe „aktivieren", so weist auch das Hinströmen des Arsens nach den Genitalorganen auf die Notwendigkeit für die Entwicklung des Fötus hin, falls Schwangerschaft eintritt.

Ganz ähnlich wie *Gautier* sprechen *M. Imchanitzky-Ross* und *J. Ross*[1]) in Bern von einer arsenspeichernden Funktion der Uterindrüsen als Ursache der Menstruation. Nach ihnen findet sich der größte Arsengehalt in der Uterusschleimhaut während der prämenstruellen Schwellung, während der Menses selbst ist die Schleimhaut nur schwach arsenhaltig und im postmenstruellen Stadium ist der Uterus arsenfrei, jenseits des Klimakteriums konnte in der Schleimhaut überhaupt kein Arsen mehr gefunden werden. Auch *V. Frommer*[2]) in Wien fand nicht nur das Menstrualblut arsenhaltig, sondern auch menschliche Plazenten, Ovarien und Corpora lutea.

Dieser Ausscheidungsmodus stellt aber zugleich einen dissimilatorischen Vorgang dar. Beim Manne hat er sein Analogon in der Ablagerung in den epidermalen Gebilden, in der Hautdesquamation, in den Haaren und Nägeln. Inwieweit auch dies in Korrelation mit Geschlechtsfunktionen stehen soll, zeigen Hinweise *Gautiers* auf das Federkleid der Vögel. Hier findet

[1]) *M. Imchanitzky-Ross*, M. med. Wschr. **59**, 1084 (1912).

[2]) *V. Frommer*, Arch. f. Gynäk. **103**, 338 (1914).

sich Arsen auch nur in einigen Teilen, z. B. nicht im Federkiel, wohl aber in dem Bauchflaum der jungen Gans (0·12 *mg* in 100 *g*). Beim Pfau ist es nur im Federbart der Augen der großen Schwanzfedern (0·25 *mg* in 100 *g*). Dieser Schmuck des männlichen Tieres wird nach der Brunstperiode abgeworfen und damit das Arsen eliminiert.

Die analytischen Befunde *Gautiers* sind zwar nicht nur in Frankreich von seinen Schülern, sondern auch anderswo vielfach bestätigt[1], in Deuschland und Österreich ist man jedoch bezüglich des normalen Arsens öfter zu negativen Resultaten gelangt.[2] *Schaeffer* fand beispielsweise in Buenos Aires in Organen menschlicher Leichen in 100 *g* Substanz Milligramm Arsen:

Schilddrüse	0·0029—0·0071	Leber	0·0019
Haare	0·0049	Niere	0·0015
Haut	0·0026	Gehirn	0·0013

Noch weiter wie *Gautier* geht *G. Bertrand*[3] und seine Schule in Paris, indem er die Allgegenwart des Arsens lehrt, das in der organisierten Materie dieselbe Rolle spielen soll, wie etwa die Elemente Phosphor oder Schwefel. Dieser normale Arsengehalt ist gänzlich unabhängig von territorialen oder geologischen Verhältnissen: denn es findet sich sowohl in niederen Tierspezies des mittelländischen Meeres — Actinien, Holothurien, Sepien bis zu 0·01 *mg* in 100 *g* Trockensubstanz — wie es auch in höheren Tieren der arktischen Meere — in 70 *g* Schilddrüse eines bei Spitzbergen gefangenen Walrosses fanden sich 0·01 *mg* — vorkommt. Daß das Arsen nach *Bertrand* wirklich ein zu jeglichem Leben unumgänglich notwendiger Stoff ist, zeigt, daß es sich auch schon in den frühesten Stadien jeder Entwicklung findet. Das Hühnerei enthält im Durchschnitt 0·005 *mg* Arsen, $^1/_2$—$^2/_3$ davon im Eigelb.

Über die Frage, wie das Arsen in den animalischen Organismus hineingelangt, liegen zahlreiche Angaben ebenfalls meist französischer Autoren vor. Nach *Gautier* enthält 1 *l* Meerwasser 0·0025 *mg*, und zwar in anorganischer, organischer und organisierter Form, es entstammt der Verwitterung des Granits. Von Meeresalgen sind Milligramm in 100 *g* Substanz enthalten bei Fucus vesiculosus 0·25, Fucus digitatus 0·25, Fucus serratus 0·07; nach anderen Autoren[4] in Fucus vesiculosus 0·01, Chondrus crispus

[1]) *J. Garrigou*, Compt. rend. de l'acad. d. sc. **135**. 1113 (1902). — *M. Segale* (Genua). Ztschr. f. physiol. Chem. **42**. 175 (1904). — *G. F. Schaeffer*, Ann. chim. anal. appl. **12**. 32 (1907). — *Herthge*, Bull. de l'acad. de méd. de Belg. **23**. 704 (1909).

[2]) *C. Hödelmoser*, Ztschr. f. physiol. Chem **31**. 327 (1901). — *K. Cerny*, ibid. **34**. 408 (1901/1902). — *A. Kunkel*, Ibid. **44**. 511 (1905). — *E. Ziemke*, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. **23**. 51 (1902).

[3]) *Bertrand*, Compt. rend. de l'acad. d. sc. **134**. 1434 (1902); **135**. 809 (1902); **136**. 1083 (1903); **137**. 266 (1903); Ann. de l'Instit. *Pasteur*. **16**. 553 (1902); **17**. 1. 516 (1903); Bull. soc. chim. **29**. 791; Ann. chim. phys. **28**. 242 (1903).

[4]) *E. Tassilly* und *J. Leroide*, Bull. scienc. pharmac. **17**. 580 (1910).

0·07, Laminaria digitata 0·05, Laminaria saccharina 0·01, Laminaria flexicaulis 0·01, korsisches Moos 0·025. — Daß Kulturboden unter Umständen beträchtliche Mengen löslicher und unlöslicher Arsenverbindungen enthalten kann, wird niemand bezweifeln, wenn man dabei an die künstlichen Düngemittel denkt. Doch sollen sich auch in jungfräulichem Boden ansehnliche Mengen davon finden.[1] In italienischen Bodenproben verschiedenster Schichten wies *Zuccari*[2]) pro 100 *g* 0·187 bis 6·0 *mg* Arsen nach.

Hieraus gelangt das Arsen dann in die Fauna, für deren einzelne Vertreter sich der Gehalt in ziemlich engen Grenzen bewegt. Interessant sind die diesbezüglichen Angaben[3]) über die schmarotzende Mistel, deren Gehalt an normalem Arsen bei den verschiedensten Exemplaren auf verschiedenen Wirten in den verschiedensten Regionen konstant ist, so daß ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Arsengehalt des Parasiten, des Wirtes und dem Arsenreichtum des Bodens nicht existiert.

Nachstehend der für einige pflanzliche Nahrungsmittel angegebene Gehalt an normalem Arsen in Milligramm für 100 *g*[4]):

Champignon	0·006	Sellerie	0·02
Trüffeln	0·02	Karotten	0·005
Reis	0·007	Radieschen	0·01
Getrocknete rote Bohnen	0·025	Brunnenkresse	0·012
" weiße Bohnen	0·01	Blumenkohl	0·008
" Kichererbsen	0·009	Wilder Spargel	0·01
Geschälte Erbsen	0·026	Lauch	0·003
Linsen	0·01	Walnüsse	0·015
Frische Artischoken	0·01	Haselnüsse	0·011
Bocksbart	0·007	Mandeln	0·025
Zichorie	0·01	Datteln	0·012
Wilde Artischoken	0·009	Kastanien	0·005
Rapünzchen	0·009	Äpfel	0·005
Lattich	0·023	Birnen	0·007
Spinat	0·009	Orangen	0·011
Kürbis	0·009	Mandarinen	0·012
Saubohnen	0·02	Ananas	0·008
Kleine Erbsen	0·004	Bananen	0·006

Für einige Vegetabilien, die als Viehfutter dienen, wird der normale Arsengehalt doch etwas höher angegeben. Er beträgt in Milligramm für 100 *g* frisches Pflanzenmaterial:

---

[1]) *J. E. Greaves*, Biochemical Bullet. 2, 519 (1913); 3, 2 (1914).

[2]) *G. Zuccari*, Gaz. chim. ital. 42, II, 633 (1914).

[3]) *F. Jadin* und *A. Astruc*, Compt. rend. de l'acad. d. sc. 155, 291 (1912).

[4]) *F. Jadin* und *A. Astruc*, Compt. rend. de l'acad. d. sc. 154, 893 (1912).

Luzerne	0·18	Reis	0·07
Esparsette	0·15	Mais (Samen)	0·3
Wicke	0·20	Mais (Stengel u. Blätter)	0·04
Klee	0·12	Gerste	0·5
Kartoffel	0·08	Hafer	0·5
Zuckerrübe	0·05	Kleie	0·1
Pappelblätter	0·07	Wiesengras	0·25

Bei unvoreingenommener Nachprüfung obiger Angaben unter Anwendung der subtilsten Methodik sind manche Autoren[1]) zu der Ansicht gelangt, daß in manchen menschlichen und tierischen Organen und in Pflanzen manchmal minimale Mengen von Arsen vorkommen können: sie sind aber nicht konstant, in vielen Fällen sind aber auch nicht die geringsten Spuren nachweisbar. Bisher ist ein Grund, solchen Arsenmengen eine besondere Rolle im Stoffwechsel zuzuschreiben, nicht erwiesen. Aber wirklich die Allgegenwart des Arsens in der Materie angenommen, so wird es doch für den Usus in foro kaum je Schwierigkeiten machen.

II. Verteilung des in den Organismus eingeführten Arsens in den Organen; die Ausscheidungswege.

Spricht man von Arsen, das in den Körper eingeführt ist, schlechthin, so dürfte stets die Form der arsenigen Säure gemeint sein. Die Befunde dabei können außerordentlich wechselnd sein, je nachdem die Darreichung subkutan oder per os, nur einmal oder längere Zeit hindurch erfolgte, und je nachdem sich eventuell das Bild einer akuten, subchronischen oder chronischen Vergiftung im Anschluß daran entwickelte. Hier sind hauptsächlich nur die neueren Angaben berücksichtigt.

Praktisch am wichtigsten sind die Befunde bei akuter und chronischer Vergiftung, bei denen das Arsen in den Magen eingeführt wurde, und zwar ist hier noch zu berücksichtigen, ob in Form der schwer löslichen Substanz, oder in Lösung.

Nach älteren Untersuchungen von *E. Ludwig* sowohl bei akuter und chronischer Vergiftung ist man geneigt, als Hauptablagerungsstätten die Leber, Knochen und Nieren anzusprechen. So wurde in einem kriminellen Falle von Arsenvergiftung mit tödlichem Ausgange am dritten Tage nach der Einführung des Giftes gefunden in 100 *g* Substanz Milligramm Arsen[2]):

Leber	30	Darminhalt	2
Gehirn	0·25	Haare	2

[1]) Siehe bei *W. H. Bloemendal,* Arsenicum in het dierlijk organisme. Proefschrift Leiden 1908. — Pharmac. Weekbl. **45**. Nr. 47—50 (1908). Arch. d. Pharm. **246**. 599 (1908).
[2]) *E. Garnier,* Compt. rend. de la soc. biol. **67**. 738 (1909).

In einem anderen Falle[1]:

Nieren	24·66	Herz	1·25
Magenwand	22·73	Schenkel	0·39
Leber	9·61	Zehen	0·31
Darm	3·77	Gehirn	0·12

Zwei Hunde erhielten[2] 35 *mg* arsenige Säure subkutan. Der eine wurde 24 Stunden später getötet, der andere nach 21 Tagen, nachdem er 71% des eingeführten Arsens mit dem Harn ausgeschieden hatte, aber keines mit dem Kot. Beim ersten Tiere wurden gefunden Promille Arsen.

Wirbelsäule	0·017	Milz	0·008
Herz	0·011	Magenwand	0·006
Muskel	0·01	Lungen	0·004
Gehirn	0·01	Nieren	0·004
Leber	0·009	Blut	0·002
Darm	0·008	Haut	0·001

In den Organen des zweiten Hundes wurden nachgewiesen: Herz und Gehirn je 0·004; Leber, Darm, Wirbelsäule, Milz und Muskulatur je 0·002, in der Niere 0·001.

Lehrreich sind die analytischen Angaben, die in Amerika an der Flora und Fauna in der Nähe einer Arsenverhüttungsanlage gewonnen wurden.[3] Manche der Weidetiere, Rinder und Pferde, zeigten gar keine Krankheitserscheinungen, andere wieder boten die Anzeichen einer gelinden chronischen Arsenvergiftung. Nachstehend die Verteilung des Arsens im Organismus eines an einer solchen erkrankten Pferdes in Teilen As_2O_3 pro Millionen:

Nasengeschwulst	658	Rückenmark	2·6
Feuchter Mageninhalt	25	Muskelgewebe	2·[illegible]
Getrockneter Mageninhalt	398	Lungen	2·2
Harn	59	Knochen	2·2
Schweifhaar	58	Herz	2·1
Leber	6	Harnblase	1·4
Schilddrüse	6	Nieren	1·4
Magen	4·7	Ohrspeicheldrüse	0·8
Pankreas	4·4	Fett	0·7
Dünndarm	4	Suprarenalgewebe	0·06
Gehirn	3·4	Blut	0·03

Französische Autoren wiederum betonen die elektive Speicherungsfähigkeit der Gehirnsubstanz sowohl bei akuter als auch chronischer Ver-

[1] *John B. Ekeley*, Journ. Americ. chem. Soc. **35**, 483 (1913).
[2] *R. Adams Dutcher* und *Matthew Steel*, Journ. Americ. chem. Soc. **36**, 770 (1914).
[3] *Harkins* und *Swain*, ibid. **30**, 928 (1908).

giftung. Zur Klärung dieser Frage liefert vielleicht die Tatsache wichtige Fingerzeige, daß die Hirnhäute in völlig gesundem Zustande für Arsen undurchlässig sind, nicht aber, wenn sie irgendwie pathologisch verändert sind. Denn nach Salvarsaninjektion beim Kaninchen beispielsweise konnte der Übergang von Arsen in die Zerebrospinalflüssigkeit nicht konstatiert werden, wohl aber, nachdem durch Einspritzungen reizender Mittel in den IV. Ventrikel experimentell eine Meningitis hervorgerufen war.[1])

Man hat sich auch Vorstellungen über die chemische Form zu machen versucht, in der das Arsen in den einzelnen Organen abgelagert wird, und ist zu einer Reihe von merkwürdigen Hypothesen gelangt, die übrigens mehr angefochten als gestützt sind.[2]) Sie lassen sich kurz als Kalziumarsenat-, Arsenlezithin- und Arsennukleinhypothesen bezeichnen. Da sich Arsen manchmal in den Knochen finden kann, glaubte man[3]) an einen teilweisen Ersatz des Kalziumphosphat der Knochensubstanz durch Kalziumarsenat. Auch der Phosphor der Lezithine soll innerhalb des Organismus durch Arsen substituierbar sein unter Bildung von Glyzerinarsensäuren bzw. Arsenlezithinen. Diese Ansicht[4]) wird u. a. einmal auf die Behauptung gestützt, daß das Arsen sich vornehmlich in den nervösen Zentralorganen ablagere, dann auch auf den Befund, daß bei Arsenvergiftungen die Phosphorsäureausscheidung stark vermehrt ist. – Zu dem Begriff der Arsennukleide, von denen ja auch *Gautier* redet, ist man gelangt auf Grund von Beobachtungen, daß sich das in den Geweben abgelagerte Arsen nicht einfach durch wässerige Flüssigkeiten extrahieren läßt, und daß es sich bei künstlicher Verdauung in viel größerer Menge in dem unverdauten Rückstand, wie in der Lösung findet.

Wie bei allen Stoffen, die der Resorption unterliegen, so kommt auch für das Arsen als erster Ausscheidungsweg der Harn in Betracht. Daneben spielen aber auch die Fäzes und die Haut mit ihren Adnexen, vor allem die Haare, hier eine sehr gewichtige Rolle.[5])

Die Ausscheidung durch die Nieren erfolgt jedenfalls sehr schleppend, sie kann nach einmaliger Darreichung zwei Monate, bei mehrmaliger sieben Monate nach Abbruch der Arsenzufuhr dauern. Die so eliminierten Mengen sind nicht konstant. Prozentuell wohl die größten Mengen wurden im Harn zweier Patienten gefunden[6]), die mehrere Tage hindurch Dürkheimer Mine-

---

[1]) *J. Tinel* und *J. Leroide*, Compt. rend. de la soc. biol. **74**. 1073 (1913).

[2]) Siehe die experimentellen Widerlegungen in den Arbeiten von *A. Heffter*.

[3]) *Brouardel* und *Pouchet*, Bull. de l'acad. de méd. **27**. 915 (1889). — *C. Mai* und *H. Hurt*, Ztschr. angew. Chem. **17**. 601 (1904).

[4]) *Caillol de Poncy* und *Liron*, Gaz. méd. de Paris. 360 (1879). — Journ. pharm. chim. **30**. 344 (1879).

[5]) *A. Heffter*, Verhandl. d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte, München 1899. II. Teil. 2. Hälfte. 50; Ergebn. d. Physiol. 2. Jahrg. I. 95 (1903); Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Ther. **15**. 399 (1905); Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. **49**. II. Heft (1915) und **50**. II. Heft (1916).

[6]) *M. Nishi*, Beitr. zur Path. u. Ther. d. Ernährungsstörungen. **2**. 7 (1911).

ralquelle erhielten, und deren Harn und Kot bis zum Verschwinden der Arsenreaktion untersucht wurden. Es wurden wiedergefunden bei

	im Harn	im Kot
Patient A . . .	53·15%	27·78%
„ B . . .	71·73%	21·23%

Durch den Darm kann nicht nur ein großer Teil des per os zugeführten und unresorbiert gebliebenen Arsens entfernt werden, sondern die Schleimhaut dient auch als Ausscheidungsstätte für resorbiertes Arsen. Die im Kot zutage tretenden Mengen betragen meist über 50%. Die sonderbare Erscheinung, daß fortgesetzter Genuß des Giftes im hohen Maße Gewöhnung hervorruft, so daß schließlich weit übertödliche Dosen vertragen werden, ist so erklärt worden[1], daß das Gift allmählich in immer geringerem Maße resorbiert wird und zum allergrößten Teil mit den Fäzes abgeht. Nach neueren Untersuchungen[2] scheint dies jedoch nicht zutreffend zu sein, denn mit größeren Gaben nehmen auch die im Harn ausgeschiedenen Mengen entsprechend der eingeführten Dosis zu. Eine allmähliche Gewöhnung der Schleimhaut tritt aber insofern ein, als dieselben gegenüber der entzündungserregenden und nekrotisierenden Wirkung des Arseniks resistenter werden. Diese Gewöhnung ist jedoch auf gepulverten Arsenik beschränkt, gegen die gelöste Form ist sie nicht hinreichend.

Praktisch recht wichtig ist eine weitere Ausgangspforte: die Haut und ihre Anhänge, und unter ihnen am meisten die Haare. Bei regelmäßiger Aufnahme von Arsen fällt nach spätestens zwei Wochen der Nachweis in den Haaren positiv aus (*Heffter*). Sie halten das Gift außerordentlich lange fest und dienen monate- und jahrelang als Ausscheidungsorgan der im Körper zurückgebliebenen Arsenspuren. Der Arsengehalt ist relativ hoch und schwankt beim Menschen zwischen 1 bis 5 : 100000, in Tierversuchen ist er noch höher gefunden. Diese Tatsache ist für die Rechtspflege wichtig; denn bei Vorliegen einer akuten Vergiftung werden die inneren Organe und die Exkrete arsenhaltig sein, die Haare nicht. Werden daneben aber auch diese Gebilde arsenhaltig gefunden, so muß das Gift schon längere Zeit hindurch sich im Organismus befinden. Sind endlich nur die Haare arsenhaltig, die übrigen Organe aber frei, so deutet das auf eine unter Umständen vor Jahren erfolgte einmalige oder wiederholte Aufnahme von Arsen hin (*Heffter*). Zur Untersuchung genügen bereits 5 *g*.

Quantitativ sicherlich tritt die Ausscheidung in anderen körperlichen Sekreten zurück. Für die Milch ist die Frage insofern von einer gewissen Bedeutung, als in Preußen ein Ministerialerlaß und in einigen deutschen Städten Polizeiverordnungen ergangen sind, die den Verkehr mit Milch von Kühen, welche mit giftigen Arzneimitteln, die in die Milch übergehen,

[1] *M. Cloëtta*, Arch. exp. Path. u. Pharm. **54**, 196 (1906).

[2] *G. Joachimoglu*, Arch. exp. Path. u. Pharm. **79**, 419 (1916); Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. **26**, 1 (1916).

unter denen namentlich Arsen aufgezählt ist, verbieten. Es fragt sich, ob Arsen unter allen Umständen in die Milch übergeht, und in welchen Mengen.

In dem erwähnten Falle von *Harkins* und *Swain*, wo die Weidekühe dauernd in der Nähe einer Arsenhütte gehalten wurden, betrug der Arsengehalt der Mischmilch 0·18—4·2 Teile pro Millionen. *Bloemendal* (l. c.) fand nach Darreichung von täglich 0·25 *g* Arsenik fünf Tage hindurch als Höchstquantum in je 500 *cm*³ Kuhmilch der verschiedenen Melkperioden 0·5 bis 2 *mmg*. Bei einer Ziege führte erst ein wochenlanger Gebrauch von täglich 20 *mg* arseniger Säure zur Höchstausscheidung von 1 *mmg* in einer Tagesportion Milch. Von einer säugenden Katze, die 20 Tage hindurch 4 *mg* Arsenik erhielt, wurde die Milch in einem der Jungen gesammelt, dieses dann getötet und in seinen sämtlichen Organen eine Spur Arsen, weniger als 1 *mmg*, gefunden. Als dieser Versuch bei einem säugenden Kaninchen wiederholt wurde, das 18 Tage lang täglich 12 *mmg* erhielt, waren bei dem Jungen sämtliche Organe arsenfrei. — Beim menschlichen Weibe ist nach Verabfolgung von anorganischem Arsen der Übergang in die Milch ebenfalls beschrieben.[1] Bei einer Wöchnerin fanden sich nach tagelanger Darreichung von 6 Tropfen *Fowler*scher Lösung in 100 *cm*³ Milch einmal 2 *mmg*. Hiernach scheint die Angabe von *Brouardel* und *Pouchet* von 1 *mg* As in 100 *cm*³ Milch nach 6tägiger Verabfolgung von 6 *mg* reichlich hoch. Nach arzneilicher Behandlung mit organischen Arsenikalien — intravenöser Injektion von Salvarsan — ist der Nachweis von Arsen in einigen Fällen in der Milch gelungen, in anderen nicht.[2])

III. Zerstörungs- und Nachweismethoden.

Dem Nachweise des Arsens in organischen Massen muß fast stets eine Zerstörung letzterer vorausgehen, ehe eine Isolierung überhaupt erfolgen kann. Nur eine einzige Methode, die biologische, umgeht Zerstörung und Isoliernng. Sie ist von *H. Fühner* in diesem Handbuch, Bd. V, S. 3, beschrieben. Der Nachweis beruht hier auf einer Geruchsreaktion, die jedoch für sich allein nicht immer das Gefühl der Sicherheit erbringen wird.

Die Isolierungsverfahren sind sehr zahlreich; fast jedermann gibt in seinen Arbeiten kleine Besonderheiten an. Man erkennt bei den meisten Methoden aber unschwer die Prinzipien wieder, die Gemeingut der angewandten Chemie sind. In neuerer Zeit werden meist zwei oder mehr solcher prinzipieller Methoden kombiniert. Um nicht zu viel zu wiederholen, seien hier einige dieser Grundsätze kurz angeführt.

---

[1]) *Bloemendal*, l. c. — *Brouardel* und *Pouchet*, Annal. d'hygien. publ. et de méd. lég. **14**. 71 (1885); *van Itallie*, Pharm. Weekbl. 1904. 506; *Bucura*, Ztschr. exp. Path. u. Ther. **4**. 398 (1907).

[2]) *Jesionek*, Münch. med. Wochschr. **58**. 1169 (1911). — *Merkuriew*, Wiener klin. Wochschr. **25**. 588 (1913).

A. Ausmittelung des Arsens durch Zerstörung der organischen Substanz

a) auf trockenem Wege durch

1. Salpeterschmelze.
2. Schmelzen mit Oxyden der alkalischen Erden.
3. Superoxydschmelze.
4. kalorimetrische Bombe;

b) auf nassem Wege, nach

1. *Fresenius-v. Babo.*
2. *Kjeldahl.*
3. *A. Neumann.*
4. *Carius.*

B. Abscheidung des Arsens durch Destillation.

C. Anreicherungsverfahren.

Die Salpeterschmelze ist technisch einfach, erfordert nur kurze Zeit und eignet sich zum raschen qualitativen Nachweis von Arsenmengen über 1 *mg*. Man schmilzt in einer geräumigen Platinschale 5—10 *g* Kalisalpeter und bringt in kleinen Portionen das unter Zusatz von etwas Soda völlig getrocknete pulverförmige Untersuchungsobjekt unter Vermeidung des Verpuffens ein. Dann wird der Rückstand in Säure aufgenommen und identifiziert.

Oder man versetzt in der Platinschale etwa 2 *g* des festen Untersuchungsmaterials mit 20 *g* Kalkwasser und 0·5 *g* Magnesiumoxyd, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und glüht, am besten im Muffelofen. Den Rückstand nimmt man in etwas Säure auf.[1])

Recht bequem und brauchbar ist die Veraschung mit Magnesiumnitrat bei Gegenwart von etwas überschüssiger Salpetersäure.[2]) Mit einer Lösung aus 100 *cm*³ Salpetersäure D 1·38, die 10 *g* Magnesiumoxyd enthält, wird das Objekt durchfeuchtet und zunächst auf dem Wasserbade getrocknet, dann auf dem Sandbade erhitzt und schließlich auf der freien Flamme geglüht. Hinterbleibt noch etwas kohliger Rückstand, so ist die Prozedur zu wiederholen. — *Strzyzowski*[3]) nimmt auf 1 *g* feste Substanz 1 *g* Magnesiumoxyd, 10 *cm*³ Wasser und 0·5—1 *cm*³ Salpetersäure, bringt das Gemisch im Porzellantiegel zur Trockne und glüht dann langsam bis die Asche rein weißgebrannt ist.

Das auch zur quantitativen Bestimmung von anderen Metalloiden wie Phosphor und Schwefel, in organischen Verbindungen ausgearbeitete Verfahren der Zerstörung mit Peroxyden, vornehmlich Natriumsuperoxyd[4]), ist ebenfalls auf Arsen ausgedehnt worden. Es darf hier jedoch nicht zu

[1]) *T. E. Thorpe*, Ber. d. intern. anal. Kommiss. an den VI. intern. Kongr. f. angew. Chem. in Rom 1906, 285. Journ. Chem. Soc. 89, 408 (1906).

[2]) *C. Monthulé*, Ann. chim. anal. appl. 9, 308 (1904).

[3]) *C. Strzyzowski*, Pharm. Post 39, 677 (1906).

[4]) *H. H. Pringsheim*, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 4244 (1904); 38, 2459 (1905); 41, 4267 (1909).

viel organisches Material vorliegen. Man schmilzt mit der mindestens 25fachen Menge Natriumsuperoxyd langsam im Silbertiegel und löst in Säure.

Oder[1]) man versetzt gleiche Teile organischer Substanz und Perkarbonat mit der Hälfte Wasser und läßt 12 Stunden stehen. Dann erhitzt man eine Stunde lang bis zum beginnenden Sieden, gibt auf Untersuchungsmaterial bezogen 4 Teile konzentrierte Schwefelsäure hinzu und ebenso viel Ammoniumpersulfat und läßt in der Hitze einwirken, bis ein klarer, fast farbloser Sirup entstanden ist.

Bertrand[2]) zerstörte zu seinen Versuchen über das normale Arsen in der *Berthelot*schen kalorimetrischen Bombe. Diese etwas komplizierte Apparatur, die nicht in jedem biochemischen Laboratorium zu finden ist, ist in diesem Handbuch an anderer Stelle beschrieben.

Von den Destruktionsmethoden auf nassem Wege ist die alte von *Fresenius* und *v. Babo* (dieses Handbuch, Bd. V, S. 761) am meisten angewandt. Eine ganz vollkommene Zerstörung wird nicht erzielt, von Nachteil sind weiter die lange Dauer und die zur Verwendung kommenden großen Säuremengen. Von Vorteil ist aber die sehr einfache Handhabung und die Tatsache, daß große Mengen des Untersuchungsmaterials in Arbeit genommen werden können. Kleine Mengen von Mangansalzen dem Gemisch zugesetzt, sollen als Sauerstoffüberträger die Zerstörung wesentlich fördern. Die Befürchtung, daß Arsen sich hier verflüchtigen könne, ist nicht zutreffend, da es in statu nascendi durch den stets vorhandenen Überschuß der Chlorgase in Arsensäure übergeführt wird.

Das allbekannte *Kjeldahl*sche Verfahren, die Zerstörung mittelst konzentrierter Schwefelsäure[3]), führt zwar in wenigen Stunden zur völligen Mineralisierung, doch können sich hier, besonders wenn die Substanz reich an Chloriden ist, beträchtliche Mengen Arsen als Chlorür verflüchtigen. Man gibt deshalb zweckmäßig kleine Mengen von Oxydationsmitteln (Nitrate, Quecksilberoxyd) hinzu. Auf 10 *g* Untersuchungsmaterial genügen meist 60—80 cm^3 Schwefelsäure, deren Siedepunkt durch Zusatz von 10% Kaliumsulfat erhöht ist.

Das für die physiologisch-chemische Technik so fruchtbare Verfahren der Mineralisierung mit einem Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch nach *Neumann* ist schon vor der Einbürgerung unter diesem Namen zur Isolierung von Arsen verwandt worden.

Gautier benutzte zu seinen Versuchen über das normale Arsen die im wesentlichen bereits 1876 veröffentlichte Methode. Man behandelt 100 *g* Organe mit 50—60 cm^3 Salpetersäure unter Zusatz von 4 *g* Schwefelsäure in der Wärme bis zur Verflüssigung. Nach dem Erkalten gibt man 8—10 *g* Schwefelsäure hinzu und erhitzt wieder. Es wird dann von Zeit zu Zeit

---

[1]) *N. Tarugi*, Gaz. chim. ital. **32**. II. 380 (1903).

[2]) *G. Bertrand*, Compt. rend. de l'acad. d. sc. **137**. 266 (1903).

[3]) *Nitikin*, Ztschr. f. allgem. Hygiene. 1896. Juliheft. — *Gras* und *Gintl*, Österr. Chem.-Ztg. **2**. 308 (1899). — *Scherbatscheff*, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. **19**. 243 (1900).

noch etwas Salpetersäure hinzugegeben, die Salpetersäure bis zum Auftreten dicker, weißer Schwefelsäuredämpfe verjagt, die in der Schale zurückbleibende Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure verdünnt und in 600 bis 700 cm^3 Wasser eingetragen. Den sich alsbald absetzenden Bodensatz filtriert man ab und verwirft ihn, das klare, aber noch dunkle Filtrat wird nach Zusatz von etwas schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Den nach stundenlangem Absitzen auftretenden Niederschlag sammelt man auf einem Filter, löst ihn in Ammoniak und versetzt diese Lösung nach dem Eintrocknen mit Salpetersäure-Schwefelsäure. Die nach dem Abrauchen der Salpetersäure restierende schwefelsaure Lösung ist jetzt schon für den *Marsh*schen Nachweis geeignet.

Im Prinzip nicht verschieden ist das oft benutzte Verfahren von *Denigès*.[1] Man erhitzt 200 *g* Organteile mit 200 cm^3 Salpetersäure D 1,39 und 5 cm^3 4%iger Kaliumpermanganatlösung in geräumiger Porzellanschale auf dem Eisenblech, bis Auflösung eingetreten, das Schäumen aufgehört hat und die Masse in ruhiges Sieden geraten ist. Darauf wird in eine kleine Schale umgefüllt, die große mit 100 cm^3 Wasser nachgespült, dies in die kleine Schale gebracht, welche jetzt mit einem Trichter mit gestutztem Trichterrohr bedeckt wird. Man erhitzt nun 4—5 Stunden schwach, bis die Masse auf 70—80 cm^3 eingedunstet ist unter Vermeidung der Schwarzfärbung. Sollte diese doch eintreten, so gibt man noch einige Kubikzentimeter Salpetersäure hinzu. Nun läßt man in der Wärme 100 cm^3 Schwefelsäure zufließen und setzt von 2 zu 2 Minuten je 5mal 5 cm^3 Salpetersäure hinzu und hält zwecks Zerstörung eventuell vorhandener Fettsubstanzen einige Minuten im starken Erhitzen. Nach dem Abkühlen gibt man nun in weiteren Abständen von 2 zu 2 Minuten je 5 cm^3 Salpetersäure hinzu, setzt den Trichter auf und erhitzt, bis die Schwefelsäure ins Sieden gerät. Nun läßt man alle 2—3 Minuten 50—60 Tropfen Salpetersäure hinzutropfen, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist, dampft auf 20 cm^3 ein, währenddem man noch ab und zu einige Tropfen Salpetersäure hinzugibt, und läßt erkalten. Man verdünnt mit 100 cm^3 Wasser und kocht bis zur Entfernung der nitrosen Gase und verdünnt nochmals mit etwas Wasser. Die jetzt völlig farblose, von Stickoxyden freie Lösung eignet sich zum Nachweise nach *Marsh*.

Hat man nur ein geringes Quantum organischer Substanz zur Verfügung, etwa 1 *g*, so leistet die *Carius*sche Halogenbestimmungsmethode ausgezeichnete Dienste.[2] Größere Quantitäten Flüssigkeiten müssen erst zur Trockne gebracht werden. Die Substanz wird dann mit demselben Quantum rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr im Schießofen etwa 2 Stunden lang bei 260° gehalten. Die Stickoxyde kann man durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure verjagen

---

[1]) *Denigès*, Journ. Pharm. Chim. **14**. 241 (1901), siehe *G. Joachimoglu*, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **78**. 2 (1914).

[2]) *M. Vinograd*, Journ. amer. Chem. soc. **36**. 1548 (1914).

Die Abscheidung des Arsens aus organischen Massen mittelst Destillation ist seit der Einführung des Verfahrens unablässig verbessert worden.[1]) Es beruht auf der Flüchtigkeit des trivalenten Arsens mit Chlorwasserstoff in Form von Arsenchlorür. *E. Fischer* machte dies Verfahren auch für pentavalentes Arsen brauchbar, indem er als Reduktionsmittel Ferrosalz verwandte. Man kann sowohl das Untersuchungsmaterial direkt verwenden, oder es auch schon vorzerstören, es darf dann aber keine nitrosen Stoffe mehr enthalten. Man rührt z. B. die zerkleinerte Substanz mit reichlich konzentrierter Salzsäure zu einem dünnen Brei an, gibt einige Kubikzentimeter einer gesättigten Ferrosalzlösung (Ferrochlorid, Ferrosulfat, *Mohr*sches Salz etc.) hinzu und destilliert aus einem geräumigen Kolben, der unter einem stumpfen Winkel mit einem Kühler verbunden ist.

Sehr gute quantitative Resultate erhält man, wenn die organischen Massen mit einer Mischung aus 100 *cm*³ starker Salzsäure, 1—2 *g* Bromkalium und 3—5 *g* salzsaurem oder schwefelsaurem Hydrazin destilliert werden, bis der Kolbeninhalt sirupdick geworden ist.[2])

Das durch Destillation abgeschiedene Arsentrichlorid wird entweder wegen seiner Flüchtigkeit in eisgekühlter Vorlage oder in einem Oxydationsmittel (Salpetersäure, Natriumhypochlorit) aufgefangen und weiter einer quantitativen Bestimmung unterworfen.

C. Pagel[3]) zerstört mittels Cromylchlorid, das bei der Destillation das Arsen mit sich fortnimmt. Es werden etwa 100 *g* des getrockneten Objektes mit 10 *g* Kaliumbichromat und 20 *g* Kochsalz gemischt und in eine Retorte gebracht, in dessen Tubus ein Scheidetrichter eingefügt ist, aus dem konzentrierte Schwefelsäure tropft. Man erhitzt die Retorte solange, bis sich keine gelben Dämpfe mehr entwickeln, die man in einer gut gekühlten Vorlage auffängt. Hierbei geht das Arsen quantitativ über, Antimon und Quecksilber zum größten Teil, andere Schwermetalle bleiben als Sulfate zurück.

Die sogenannten Anreicherungsverfahren setzten vielfach eine Zerstörung voraus; sie sind da am Platze, wo es gilt, aus einem großen Flüssigkeitsvolumen minimale Arsenmengen in einem kleinen Volumen zu konzentrieren.

Gautier konnte mit seiner zuerst beschriebenen Methode noch 0·002 *mg* Arsen in 100 *g* organischer Substanz nachweisen, mit seinem Anreicherungsverfahren jedoch noch $^3/_4$—$^1/_2$ Tausendstel Milligramm in viel mehr organischer Substanz.

---

[1]) *Fyfe*, Journ. f. prakt. Chem. **55**. 108 (1851). — *Schneider*, *Poggendorff*s Ann. **85**. 433 (1852). — *E. Fischer*, *Liebigs* Ann. **208**. 182 (1881). — *Beckurts*, Arch. d. Pharm. **222**. 653 (1884).

[2]) *P. Jannasch* und *E. Heimann*, Journ. f. prakt. Chem. **77**. 473 (1907). — *P. Jannasch* und *Th. Seidel*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**. 1218 (1910); Journ. f. prakt. Chem. **91**. 133 (1915). — *W. Ney*, Pharm. Ztg. **56**. 615 (1911).

[3]) *C. Pagel*, Pharm. Post. **33**. 489 (1900).

Man löst 50 g Ferrosulfat in 500 cm^3 Wasser unter Zugabe von 25 cm^3 verdünnter Schwefelsäure, leitet Schwefelwasserstoff ein, erhitzt zum Sieden, filtriert vom eventuell entstandenen Niederschlag ab und oxydiert das Filtrat in der Wärme mit 28 g Salpetersäure. Die Ferrionen werden dann mittelst Ammoniak niedergeschlagen und nach dem Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Dieses Sulfat enthält noch merkliche Mengen Arsen, die man durch zweitägiges Digerieren mit gekörntem Zink unter Erhitzen im Vakuum bis zum Sieden beseitigt. Hierauf wird wieder mit einem Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch oxydiert, mit Ammoniak ausgefällt, ausgewaschen und in soviel kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst, daß 100 cm^3 dieser Lösung 3 g Ferrioxyd entsprechen.

Nach dem Zerstören der organischen Substanz wird der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, abfiltriert und das Filtrat annähernd neutralisiert. Jetzt wird soviel Ferrisalzlösung hinzugefügt, daß mit Ferricyankali noch keine Reaktion eintritt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit 5 cm^3 des Eisenreagens zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit Ammoniak bis zur neutralen Reaktion versetzt. Die entstandene Fällung wird in Salpetersäure-Schwefelsäure gelöst, die Salpetersäure verjagt, mit Wasser verdünnt und wie üblich im *Marsh*schen Apparat geprüft.

Eine auf demselben Prinzip beruhende Methode hat *Lockemann* in diesem Handbuch Bd. V, S. 1076 beschrieben.

Die beliebte Vorprobe auf Arsen nach *Reinsch* kann gleichfalls als eine Anreicherungsmethode angesehen werden. Man zieht das Objekt mit warmer verdünnter Salzsäure aus und gibt in das Filtrat einen Streifen blanken Kupferblechs. Oder man kann das Metall auch direkt in die salzsaure Ausschüttelung des Untersuchungsgegenstandes geben. Bei Gegenwart von nicht allzuwenig Arsen schlägt sich dasselbe in Form eines grauen Beschlags fest auf dem Kupfer nieder. Da aber Quecksilber, Blei, Antimon und Zink ähnliche Erscheinungen geben, muß ein solcher Beschlag als arsenhaltig erst identifiziert werden.

Cowley und *Catford*[1]) bringen 10 cm^3 der zu prüfenden Lösung in ein Reagenzglas, dazu 2 cm^3 Salzsäure und senken eine Kupferspirale ein. Das so beschickte Glas wird eine Stunde im siedenden Kochsalzbad gehalten. Das an der Spirale abgeschiedene Arsen wird in Bromwasser, das etwas Bromwasserstoff enthält, gelöst, mit 1 cm^3 Kalilauge versetzt, zur Fällung des Kupfers aufgekocht und im Filtrat die Arsensäure nachgewiesen.

Das auf die eine oder andere Weise aus dem organischen Material isolierte Arsen, das ja meist in mineralsaurer Lösung vorliegt, ist nun zu identifizieren und ev. quantitativ zu bestimmen. Liegen größere Mengen mindestens mehrere Milligramm vor, so geschieht dies nach den Regeln der analytischen Chemie, als Ammoniummagnesiumarsenat oder in Form der Sulfide. In letzterer Form läßt es sich aber auch noch in Bruchteilen eines Milligramms nachweisen. Meist muß man bei sehr wenig Arsen

[1]) *Cowley* und *Catford*, Pharmaceutical Journ. 19. 897 (1904).

ja stundenlang Schwefelwasserstoff einleiten und auch die völlig hiermit gesättigte Lösung noch 12—24 Stunden absitzen lassen, um das Arsensulfid als Niederschlag erkennen zu können. Ganz Ausgezeichnetes leistet hier eine von *Carlson* angegebene Methode.[1] Man versetzt die Flüssigkeit mit etwa 20% ihres Volumens Äther und schüttelt kräftig durch. Nach einer Minute Ruhe entstehen zwei scharf geschiedene Schichten, das gelbe Schwefelarsen schwimmt flockenweise in der Ätherschicht herum und kann leicht isoliert werden. Empfindlichkeitsgrenze: 0·001 *mg*.

An Stelle des Schwefelwasserstoffes empfiehlt *Mörner*[2]) zum Niederschlagen des Arsens als Sulfid das Erwärmen der Lösung mit einer 5%igen Thiacetsäurelösung (CH_3COSH).

Das Standardverfahren zum Nachweis minimaler Arsenmengen ist die Methode von *Marsh* geblieben. An keiner anderen ist soviel herummodifiziert und „verbessert" worden wie an dieser, ohne dabei den Kern der Sache zu treffen. Stets benutzt man zur Reduktion der Arsenverbindungen zu Arsenwasserstoff nascierenden Wasserstoff, den man entweder in statu nascendi aus Zink und Säure einwirken läßt oder elektrolytisch[3]) gewinnt. Der Arsenwasserstoff wird durch Hitze zerlegt und das in der bekannten Röhre hierbei abgeschiedene Arsen gravimetrisch, kolorimetrisch oder titrimetrisch bestimmt.

Viel benutzt werden auch Verfahren, die darauf beruhen, daß der Arsenwasserstoff mit Schwermetallsalzen, vor allem Silber und Quecksilber, gefärbte Niederschläge bilden. Man hat sie auch zu kolorimetrischen quantitativen Verfahren ausgearbeitet.[4])

IV. Verhalten des anorganischen Arsens im Organismus.

Es liegen hier die Möglichkeiten vor, daß arsenige Säure unverändert oder ganz oder teilweise zu Arsensäure oxydiert im Harn erscheint, und umgekehrt, daß Arsensäure unverändert oder zu arseniger Säure reduziert im Harn ausgeschieden wird. Endlich kann ionisiertes Arsen im Organismus mit irgend welchen organischen Produkten des Stoffwechsels sich verbinden und diese können im Harn zutage treten.

---

[1]) *C. E. Carlson,* Ztschr. f. physiol. Chem. **68**. 243 (1910).

[2]) *C. Th. Mörner*, Ztschr. f. analyt. Chem. **41**. 397 (1907).

[3]) *T. E. Thorpe*, Proc. chem. Soc. **19**. 183 (1903); Ber. d. internat. anat. Kommission an den VI. intern. Kongr. f. analyt. Chem. in Rom 1906. 285. — *S. R. Trotmann,* Journ. Soc. chem. Ind. **23**. 177 (1904). — *Sand* und *Hackford,* Proc. chem. Soc. **20**. 124 (1904). — *E. Mai* und *H. Hurt*, Ztschr. f. Unters. v. Nahrungs- u. Genußm. **9**. 193 (1904). — *H. Frerichs* und *G. Rodenberg,* Arch. d. Pharm. **243**. 348 (1905). — *F. Hefti,* Inaug.-Diss. Zürich 1907.

[4]) *Sanger* und *Black*, Journ. soc. chem. Ind, **26**. 1115 (1907); Ztschr. f. anorg. Chem. **56**. 153 (1908). — *W. A. Merkuriew,* Wiener klin. Wschr. **25**. 588 (1912). — *L. Moreau* und *E. Vinet,* Compt. rend. de l'acad. d. sc. **158**. 869 (1914).

Im Organismus entsteht nun aus arseniger Säure Arsensäure und aus Arsensäure arsenige Säure. Diese beiden Umwandlungen werden innerhalb und außerhalb des Organismus in kurzer Zeit vom protoplasmatischen Gewebe vollzogen. Die in den menschlichen Körper eingeführte arsenige Säure erscheint im Harn zum großen Teil als Arsensäure wieder, während bei Einführung von Arsensäure im Harn neben dieser arsenige Säure nur in äußerst geringfügiger Menge wieder abgeschieden wird.[1] Zum Nachweis der stattgehabten Reduktion wird das Untersuchungsmaterial bei Temperaturen von 3—5° 12 Stunden lang gegen Wasser dialysiert und das Dialysat darauf mit Magnesiamixtur versetzt. Nach 6stündigem Absitzenlassen des entstandenen Niederschlags wird dieser abfiltriert und das jetzt klare Dialysat nochmals mit Magnesiamischung versetzt. Sollte jetzt innerhalb 3 Stunden abermals eine Trübung eintreten, so wird diese durch Filtration entfernt und das Filtrat, aus dem so alles fünfwertige Arsen entfernt ist, zur Trockne verdampft, und dieser Rückstand mit *Bettendorf*s Reagens auf etwa vorhandenes dreiwertiges Arsen geprüft. — Soll die Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure nachgewiesen werden, so verfährt man zunächst wie oben und versetzt das Dialysat mit Magnesiamischung. Der etwa entstandene Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit Ammoniak ausgewaschen, in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und diese Lösung mit Silbernitrat und Ammoniak auf Arsensäure geprüft.[2]

Es ist auch behauptet worden[3], daß die arsenige Säure nur als solche in den Harn übergeht. Denn die an sich oxydierende Wirkung des Harns ist es, welche in alkalischer Lösung nach Zusatz der ammoniakalischen Magnesiamixtur die arsenige Säure teilweise als Arsensäure finden läßt.

Es ist auch behauptet worden, daß nach Darreichung von anorganischem Arsen im Harn organische Arsensubstanzen erscheinen.

Selmi[4] berichtet über eine flüchtige Arsenbase im Harn; auch *Husemann*[5] glaubte, daß nach Arsenikdarreichung ein Teil des Arsens in organischer Bindung ausgeschieden wird, da er bisweilen in Harnen, in denen mittels anderer Methoden sicher Arsen nachzuweisen war, mit Schwefelwasserstoff nach Ansäuerung keinen Niederschlag erhielt. *Heffter* bemühte sich vergeblich, die *Selmi*sche Base zu finden, und gegenüber den

---

[1] *C. Binz* und *H. Schulz*, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **11**, 200 (1879). — *H. Schulz*, ibid. **13**, 256 (1881). — *C. Binz* und *H. Schulz*, ibid. **14**, 345 (1881). — *H. Schulz*, ibid. **36**, 275 (1895). — *C. Binz*, ibid. **38**, 259 (1897). — *C. Binz* und *C. Laar*, ibid. **41**, 179 (1898).

[2] Nachweis arseniger Säure neben Arsensäure siehe auch *O. Lutz* und *L. Swiatek*, Ztschr. f. anorgan. Chem. **64**, 298. — *J. C. Brunnich* und *F. Smith*, ibid. **68**, 292. — *C. Covelli*, Boll. chim. farm. **623** (1909).

[3] *M. Tonegutti*, Boll. chim. farm. 899 (1908).

[4] *Selmi*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **14**.

[5] *Husemann*, Deutsche med. Wschr. 1092 (1892).

Angaben von *Husemann* weist er darauf hin, daß bei dem Gehalt des Harns an Kolloiden, die hier als Schutzkolloide fungieren können, eine Abscheidung der Arsensulfide und besonders des erst langsam bei 70° ausfallenden Pentasulfids, wenn in geringen Mengen vorhanden, nicht immer zu erfolgen braucht.

Salkowski[1] nimmt ebenfalls an, daß nach Darreichung von Arsenik der Harn neben anorganischem sogar in überwiegendem Maße organisch gebundenes Arsen enthält auf Grund folgenden Befundes: Dampft man etwa 500 cm^3 alkalisch reagierenden Harns, dem 0·02—2 *mg* arsenige Säure oder Arsensäure als Natriumsalze zugesetzt sind, ein, und extrahiert mit Alkohol, so geht dieses Arsen nicht in den Alkoholauszug über, sondern es findet sich in dem Alkoholniederschlag, der nach weiterem Behandeln (Salpeterschmelze, Säureveraschungsverfahren) einen Arsenspiegel liefert. Da nun beim Kaninchen, das arsenige Säure per os enthielt, aus dem eingedampften Harn reichlich Arsen in den Alkohol übergeht, glaubt *Salkowski* eine Ausscheidung auch in organischer Form annehmen zu müssen.

V. Verhalten einiger organischer Arsenpräparate im Organismus.

Tetramethylarsoniumjodid.[2])

$(CH_3)_4 AsJ$.

Kaninchen erhielten mehrere Tage hindurch täglich 0·1—0·6 *g* der in Wasser gelösten Substanz subcutan. Ein Teil der gesammelten Harnmengen wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure 24 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der sehr geringe Niederschlag gab in der üblichen Weise im *Marsh*schen Apparat minimale, aber sichere Mengen von Arsen. (Die reine Substanz wird in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht beeinflußt!)

Der Rest des Harns wird eingedampft und der Trockenrückstand mit warmem Alkohol ausgezogen, dieser wieder verdunstet und jetzt in Wasser gelöst. Darauf wird mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, dieser Niederschlag mit Barythydrat zerlegt und durch Kohlensäure der überschüssige Baryt aus dem Filtrat entfernt.

Das letztere gibt nun alle Reaktionen auf Arsen, und zwar auf Arsen in Form einer Arsoniumbase, d. h. die wässerige Lösung wird durch Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismutjodid oder Kaliumcadmiumjodid gefällt.

Das Arsen läßt sich in der mit Schwefelsäure und Salpetersäure zur Trockne verdampften Lösung bei der darauf folgenden Kalischmelze schon

---

[1]) *E. Salkowski,* Biochem. Ztschr. **13**. 321 (1908); Ztschr. f. physiol. Chem. **56**. 95. (1908).

[2]) *E. Bürgi,* Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **56**. 101 (1907).

an dem intensiven Knoblauchgeruch erkennen. Dann läßt es sich auch in der Lösung letzterer sowohl als Ammoniummagnesiumarsenat und als Arsensulfid nachweisen.

Tetramethylarsoniumjodid wird also im Organismus nur zum geringsten Teil zerlegt, der größere Teil geht unverändert in den Harn über.

Tetraäthylarsoniumjodid.[1])

$$(C_2H_5)_4AsJ.$$

Diese Substanz wird ebenfalls beim Kaninchen nach subkutaner Injektion unverändert im Harn wiedergefunden. Hier wird durch Schwefelwasserstoff direkt kein Arsen aus dem Harn ausgefällt. Da die Substanz in Natronlauge unlöslich ist, läßt sie sich durch Versetzen des Harns mit starker Natronlauge als weißer Niederschlag leicht isolieren. Er wird dann in Wasser gelöst, mit Kohlensäure gesättigt, eingedunstet und aus Chloroform umkristallisiert. Der Körper hinterbleibt in charakteristischen weißen Nadeln.

Triphenylarsinoxychlorid.[2])

$$(C_6H_5)_3As(OH)Cl.$$

Es wurden einem Hunde anfangs täglich 0·5—0·6 *g* in Pulverform per os verabfolgt, dann 1 *g*, und schließlich sogar 1·5 *g* der Substanz. Durch Ausfällen des Harns mit Schwefelwasserstoff ließ sich der Körper in Form des schneeweißen Triphenylarsinsulfids $(C_6H_5)_3AsS$ wieder gewinnen. Das Triphenylarsinoxychlorid enthält das Arsen in solch fester Bindung, daß Penicillium crevicaule nicht imstande ist, es unter Auftreten des bekannten knoblauchartigen Geruchs zu zersetzen. Das Verhalten der Pilzkultur dem Harne gegenüber beweist also, daß das Triphenylarsinoxychlorid, soweit es resorbiert wird, völlig unzersetzt in den Harn geht und auch nicht spurweise zu anorganischem Arsen abgebaut wird.

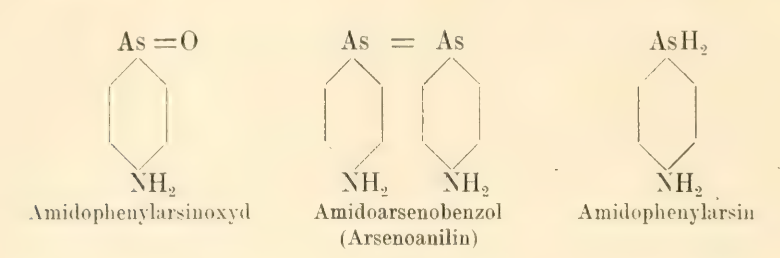
Atoxyl

O
As OH
Na

$$NH_2 \cdot 4H_2O$$

[1]) *S. Gornaja*, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **61**, 76 (1909).
[2]) *R. Kobert*, Therapie der Gegenwart. **44**, [illegible] 1903.

Das Natriumsalz der p-Amido-Phenylarsinsäure, auch Arsanilsäure genannt, hat, oder hatte als Vorläufer des Salvarsans erhebliche praktisch-therapeutische Bedeutung. Diese Substanz enthält das Arsen ziemlich labil gebunden, so daß sich schon beim Kochen der wässerigen Lösung Arsensäure abspaltet. Reduktionsmittel wandeln je nach den Bedingungen in verschiedene Produkte um:



Amidophenylarsinoxyd — Amidoarsenobenzol (Arsenoanilin) — Amidophenylarsin

Der elektrische Strom liefert in wässeriger Lösung reichlich Arsenwasserstoff. Bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine heiße mineralsaure Atoxyllösung fällt allmählich das gesamte Arsen als gelbes Arsensulfid aus.

Wie mit den meisten primären Arsinsäuren gibt die ammoniakalische Lösung von Atoxyl mit Magnesiamischung oder mit Kalziumchlorid in der Kälte keinen Niederschlag, sondern erst beim Kochen. — Versetzt man die wässerige Atoxyllösung mit Jodkalium und Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich p-Jodanilin in Nadeln vom Schmp. 63° aus.

Im Harn hat man das subkutan verabfolgte Atoxyl wiedergefunden teils unverändert, teils in Form anderer aromatischer Arsinsäuren, teils auch in anorganischer ionisierter Form.[1])

Die so fruchtbare Diazoreaktion, die in den Händen von *Ehrlich* und *Bertheim*[2]) überhaupt erst zur Aufklärung der Konstitution des Atoxyls führte, ist auch zu seinem Nachweis in weitestem Umfang herangezogen worden. Als primäres aromatisches Amin läßt es sich in saurer Lösung mit Natriumnitrit in Diazophenylarsinsäure überführen und diese mit Aminen oder Phenolen zu Farbstoffen kuppeln. Als letztere Komponenten benutzt man α- oder β-Naphthylamin, Phenol, Resorcin, Naphthole, Naphtholsulfosäuren, Naphtholdisulfosäuren u. a. Zum Nachweis im Harn ver-

---

[1]) *Ferdinand Blumenthal*, Med. Klinik. **3**. 319 (1907); Deutsche med. Wschr. **34**. 2266 (1908). — *Blumenthal* und *Herschmann*, Biochem. Ztschr. **10**. 240 (1908). — *Blumenthal* und *Jakoby*, Biochem. Ztschr. **16**. 20 (1908). — *G. Lockemann* und *M. Paucke*, Deutsche med. Wschr. **34**. 1460 (1908). — *Lockemann*, Deutsche med. Wschr. **35**. 209 (1909). — *F. Croner* und *E. Seligmann*, Deutsche med. Wschr. **33**. 995 (1907). — *J. Igersheimer* und *A. Rothmann*, Ztschr. f. physiol. Chem. **59**. 256 (1909). — *E. Corelli*, Chem. Ztg. 1006 (1908). — *M. Nierenstein*, Ztschr. f. Immunitätsf. u. exp. Ther. **2**. 453 (1909).

[2]) *P. Ehrlich* und *A. Bertheim*, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **40**. 3292 (1907).

fährt man nach *Lockemann* und *Paucke* etwa folgendermaßen. Man säuert den Harn im Becherglas mit etwas Salzsäure an und kühlt in Eis, bis die Temperatur unter 5° gesunken ist. Dann läßt man tropfenweise eine sehr verdünnte, etwa N/10-Natriumnitritlösung zufließen und prüft nach einigen Minuten, ob ein herausgenommener Tropfen Jodkaliumstärkepapier sich noch bläut. Ist dies nicht mehr der Fall, so fährt man mit dem Zusatz von Natriumnitrit fort, bis auch nach etwa 10 Minuten noch Bläuung des Stärkepapiers eintritt, ein Zeichen, daß die Diazotierung beendet ist. Alsdann fügt man eine dem Natriumnitrit entsprechend konzentrierte Lösung des Amins oder Phenols zu — etwa von einer salzsauren N/10-β-Naphthylaminlösung soviel Kubikzentimeter, wie von der Nitritlösung verbraucht wurden, und läßt längere Zeit stehen. Bald nach dem Zusatz scheidet sich die Azoverbindung — bei Verwendung von β-Naphthylamin — als karminroter Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit zusammenballt. Bei Gegenwart von Salzsäure hat der Niederschlag die Zusammensetzung

$$H_2O_3As - C_6H_4 - N = N - C_{10}H_6 - NH_2 . HCl.$$

Auf Zusatz einer entsprechenden Menge Natriumazetatlösung entsteht statt des salzsauren Salzes die freie Amidoverbindung von mehr purpurroter Farbe. Sie ist sowohl in Alkalien als auch in konzentrierter Salzsäure löslich, ebenso in Alkohol.

Sind im Harn neben unveränderter Amidophenylarsinsäure gleichzeitig auch noch andere, nicht arsenhaltige Amidokörper vorhanden, wie Anilin — Abspaltung von Anilin aus Atoxyl im Organismus wird von *Nierenstein* angegeben —, oder Amidophenol (*Lockemann* und *Paucke*), so werden diese ebenfalls in Azofarbstoffe übergeführt. Diese Azokörper sehen zwar in ihrer Farbennuance oft etwas anders aus, als der Atoxylfarbstoff: Anilin + β-Naphthylamin orangerot, p-Amidophenol + β-Naphthylamin braungelb; in Gemischen sind sie doch nicht zu erkennen, bzw. zu unterscheiden.

Wenn daher durch das Auftreten des Azofarbstoffs im Atoxylharn der Beweis erbracht werden soll, daß der Farbstoff nur dem unveränderten Atoxyl entstammt, so muß nicht nur gezeigt werden, daß er arsenhaltig ist, sondern daß sein Arsengehalt auch quantitativ dem des berechneten Arsenazofarbstoffs entspricht. Letzteres ist nach *Lockemann* und *Paucke* nicht der Fall. Einmal wird der Azofarbstoff im Harn in viel größerer Menge gefunden, als dem eingeführten Atoxyl überhaupt entspricht, andererseits war der Arsengehalt geringer, als erwartet. Auf einer solchen Diazoreaktion eine quantitative kalorimetrische Bestimmungsmethode des Atoxyls im Harn zu gründen (*Corelli*, *Igersheimer* und *Rothmann*), kann daher auf Widersprüche stoßen.

Aus dem Harn eines Pferdes, das wöchentlich 1—2 g Atoxyl subkutan erhielt, isolierte *Nierenstein* neben unveränderter p-Amidophenylarsinsäure und ionisiertem anorganischem Arsen zwei andere Arsinsäuren

AsO_3H_2 — C_6H_4 — OH und AsO_3H_2 — C_6H_3 — O — C(OH)=N

p-Oxyphenylarsinsäure   Oxykarbamidophenylarsinsäure

und identifizierte sie durch die Elementaranalyse.

Nierenstein erklärt das Auftreten des ionisierten Arsens und auch der Oxykarbamidophenylarsinsäure dadurch, daß infolge oxydativer Prozesse eine Hydroxylierung des Benzolkerns in Ortho-Stellung zur Amidogruppe stattfindet und es dadurch zur Bildung von p-Amido-m-oxyphenylarsinsäure kommt. Die Oxydation ist von einer Azetylierung im Organismus begleitet, wodurch das Azetylderivat der p-Amido-m-oxyphenylarsinsäure gebildet wird. Durch eine sekundäre Oxydation des Azetylrestes entsteht in letzter Linie Oxykarbamidophenylarsinsäure:

AsO_3H_2 / NH_2 ⟶ AsO_3H_2 / OH / NH_2 ⟶ AsO_3H_2 / OH / N|H|.CO.|CH_3| ⟶ AsO_3H_2 / O / N=C—OH

intermediäre hypothetische Körper.

Diese Entstehungsweise der letzteren Substanz hat aber bezüglich ihrer Erklärung manches gegen sich.[1] Denn ist es zwecks Entgiftung im Organismus einmal zur Azetylierung eines Körpers gekommen, so wird er in dieser Form, als schon genügend entgiftet, ausgeschieden.[2] Auch würde die weitere Abspaltung von CH_4, also Methangas, ein Kuriosum darstellen, das in diesem Zusammenhang weder dem Chemiker im Laboratorium bekannt, noch im Tierkörper jemals zur Beobachtung gelangt ist. Sicherer wird man gehen, wenn man die intermediär entstanden gedachte Amidooxyphenylarsinsäure sich mit Harnstoff kondensiert vorstellt, aus welcher

[1]) *E. Sieburg*, Ztschr. f. physiol. Chem. **97**, 82 (1916).

[2]) Aus dem azetylierten Atoxyl, Arsazetin

AsO_3HNa — C_6H_4 — $NH.CO.CH_3$

wird im Organismus der Essigsäurerest nicht abgespalten. Der Harn läßt sich in diesem Falle nicht direkt diazotieren und zu Farbstoffen kuppeln; erst wenn durch Kochen mit Säure oder Alkali das Azetylradikal abgespalten ist, wird die Diazoreaktion positiv.

Verbindung dann Ammoniak austritt unter Bildung der Oxykarbamidophenylarsinsäure oder der isomeren Karbonyl-3-oxy-4-amidophenyl-1-arsinsäure:

$$AsO_3H_2 \qquad\qquad AsO_3H_2$$

$$\begin{array}{l} O\,H \quad NH_2 \\ + CO \\ NH\,H \quad NH_2 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} O \\ NH{-}CO \end{array}$$

ein Vorgang, der im Verhalten des Salvarsans (siehe unten) ein gewisses Analogon findet.

Um zu zeigen, daß aus dem Atoxyl im Organismus anorganisches Arsen abgespalten wird und im Harn erscheint, benutzten *Igersheimer* und *Rothmann* die Trennungsmethode von *E. Salkowski*. Der trockene Harnrückstand wird mit Methylalkohol ausgezogen, in welchem Atoxyl und sonstige organische Arsenverbindungen leicht löslich sind, während das anorganische Arsen in dem alkoholunlöslichen Rückstand verbleibt und darin mittelst der *Marsh*schen Probe leicht nachgewiesen werden kann.

Was die Dauer der Atoxylausscheidung im Harn angeht, so ist man sich darüber einig, daß sie kurze Zeit nach der Injektion beginnt, 6 bis 8 Stunden später ihren Höhepunkt erreicht und nach 24 Stunden fast abgeklungen ist. Dies gilt für das Arsen in aromatischer Form und auch für die aus dem Atoxyl abgespaltenen aromatischen, ev. arsenfreien Substanzen, was sich mittelst einer Diazoreaktion leicht Schritt für Schritt kontrollieren läßt. So wird am ersten Tage bereits bis zu 80% des Atoxyls eliminiert. Der Rest des Arsens wird dann langsam Tage bis Wochen hindurch vielleicht ganz in anorganischer Bindung ausgeschieden, und zwar nicht nur mit dem Harn, sondern auch in epidermalen Gebilden, wie Haaren.

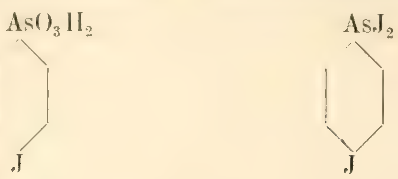
Etwas anders gestaltet sich die Ausscheidung des Atoxyls nach wiederholten Injektionen, hier ist sie verlangsamt; besonders die Ausscheidung in aromatischer Form kann sich dann über einen Zeitraum von mehreren Tagen erstrecken.

Man hat versucht[1], das Atoxyl für die Therapie der Lues mit Jod zu kombinieren und ist dabei zu zwei Verbindungen gelangt:

---

[1] *F. Blumenthal* und *F. Herschmann*, Biochem. Ztschr. 12, 248 (1908). — *E. Mameli* und *A. Patta*, Giorn. Farm. Chim. 58, 97 (1909); Arch. d. Farm. sperim. 8, [illegible] (1909); Gaz. chim. ital. 40, I, 128 (1910); Boll. Chim. Farm. 48, 717 (1909); Arch. d. Farm. sperim. 11, 475 (1911) und 12, 1 (1911).

p-Jodphenylarsinsäure **p-Jodphenylarsenjodür**



Die p-Jodphenylarsinsäure läßt sich erhalten durch Diazotieren des Atoxyls und darauffolgenden Ersatz der Diazogruppe durch Jod. Sie bildet weiße, glänzende, in Azeton, Alkohol und warmem Eisessig lösliche Nädelchen. Durch Erwärmen dieser Säure mit Jodwasserstoff wird das p-Jodphenylarsenjodür in Form goldgelber Nädelchen dargestellt, die bei 80° schmelzen und nur in organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Beide Substanzen sind erheblich giftiger als Atoxyl; bei beiden wird das Arsen zum Teil in anorganischer Form ausgeschieden. Bei der Arsinsäure beginnt die Ausscheidung des nur organisch gebundenen Jods bereits 3 Stunden nach der Injektion. Bei dem Jodphenylarsenjodür, das in Paraffin suspendiert eingespritzt werden muß, geht die Resorption und damit die Eliminierung natürlich langsamer von statten. Bei dieser Substanz erscheint das Jod auch ionisiert im Harn.

Salvarsan.[1])

As = As

$NH_2 . HCl$ $NH_2 . HCl, 2\,H_2O$

OH OH

ist das salzsaure Salz der 3.3'-Diamido-4,4'-dioxy-arseno-benzolbase. Es bildet ein gelbes Pulver ohne Kristallgefüge, das sich langsam in Wasser mit stark saurer Reaktion löst, leicht in Alkalihydroxyd, auch in überschüssigem, leicht in Methylalkohol, schwieriger in Äthylalkohol, fast nicht in Äther.

Bemerkenswert ist, daß von den direkten Oxydationsprodukten

As = O AsO_3H_2

NH_2 NH_2

OH OH

3-Amido-4-oxy-phenylarsinoxyd 3-Amido-4-oxy-phenylarsinsäure

[1]) *E. Sieburg*, Zeitschr. f. physiol. Chemie. **97**. 53 (1916).

das betreffende Amidooxyphenylarsinoxyd etwa 11mal giftiger, die Arsinsäure aber 6mal ungiftiger als Salvarsan ist. Der Luftsauerstoff genügt bereits, das Salvarsan teilweise in das hochtoxische Arsinoxyd zu verwandeln, während zur Überführung in die Arsinsäure stärkere Oxydationsmittel, z. B. Jod, vonnöten sind.

Spezifische Reaktionen zum Nachweis des Salvarsans sind nicht bekannt. Man begnügt sich vielfach mit dem Nachweis des Arsens und andererseits mit dem der aromatischen Amidophenolkomponente.

Mit größter Leichtigkeit unterliegt das Salvarsan der Einwirkung naszierenden Wasserstoffs, der bis zu Arsenwasserstoff reduziert. Demgemäß verhalten sich die Proben nach *Marsh*, *Reinsch*, *Gutzeit* positiv. Zinnchlorür-Salzsäure dagegen gibt nur einen gelben amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen völlig klar löst, beim Erkalten aber ohne Dunkelfärbung in gelber Form sich wieder ausscheidet. Auch Schwefelwasserstoff erzeugt keinen Niederschlag in angesäuerter Salvarsanlösung, selbst wenn man sie kurze Zeit mit Salzsäure kocht.

Zum Nachweis des aromatischen Komplexes existieren eine ganze Anzahl zwar recht empfindlicher aber nicht besonders charakteristischer Farbenreaktionen. So erzeugt Eisenchlorid eine intensive Verfärbung von Grün in Rot, was noch in einer Verdünnung des Salvarsans 1 : 15.000 gut erkennbar ist. Goldchlorid gibt momentan eine prächtige tiefrote Farbe. *Nesslers* Reagens wird augenblicklich, Platinchlorid in der Kälte erst allmählich reduziert. Phosphormolybdänsäure gibt sofort eine intensive Blaufärbung, die besonders schön auftritt, wenn die Lösung zuerst alkalisch, dann salzsauer gemacht wird. Bromwasser ruft einen rotvioletten Farbenton hervor. Als primäres aromatisches Amin läßt sich das Salvarsan ebenso wie das Atoxyl diazotieren, und die entstandene Diazoverbindung mit Phenolen oder Aminen zu braunen bis roten Farbstoffen kuppeln. So entsteht mit α-Naphthylamin eine schön rubinrote bis violette Färbung (β-Naphthylamin kuppelt nicht!); auch sodaalkalische Naphthol- oder Resorzinlösung läßt sich verwenden.

Brauchbar zum Nachweis sind auch die bereits von den Darstellern *Ehrlich* und *Bertheim* hervorgehobenen Eigenschaften des Salvarsans, in wässeriger Lösung mit p-Dimethylamidobenzaldehyd eine Orangefärbung bezw. bei stärkeren Konzentrationen einen orangefarbenen Niederschlag zu geben. Weiter ist sowohl die freie Base als auch das salzsaure Salz durch Schwefelsäure oder Sulfate leicht fällbar.

Zum Nachweis von Salvarsan oder dessen Spaltstücke im Harn sind manche dieser Reaktionen nur bedingt brauchbar. So gibt jeder normale Harn Färbungen mit *Nesslers* Reagens oder mit Phosphormolybdänsäure, bei Gegenwart von reichlich Phenolkörpern wird man mit Eisenchlorid oder Bromwasser Reaktionen erhalten. Gänzlich unstatthaft ist es weiter, aus dem positiven Ausfall einer Diazoreaktion den unveränderten Übergang des Salvarsans in den Harn anzunehmen.

Für die Dauer der Ausscheidung des Salvarsans nach intravenöser Injektion im menschlichen Harn sind verschiedene Momente maßgebend, einmal die absolute Menge der injizierten Substanz, dann die Konzentration der Lösung, endlich die Tatsache, ob die Darreichung zum ersten oder wiederholten Male erfolgt. Große Mengen auf einmal werden prozentual rascher ausgeschieden, stärkere Konzentrationen (bei dem *Stern*schen Verfahren geübt) verweilen länger im Organismus, ebenso wie wiederholt gegebene kleine Dosen als eine einmalige entsprechend große.

Die in Nachstehendem skizzierten Versuche sind mit einer Mischung von Harnen einer großen Anzahl von Patienten angestellt, die zum ersten und wiederholten Male 0·1 bis 0·4 *g* Substanz intravenös erhielten. Es ist nur der Harn der beiden ersten Tage nach der Injektion benutzt, da er die Hauptmenge der ausgeschiedenen Arsenkörper enthielt, in diesem Falle etwa 42% des eingeführten Arsens. Die weitere Ausscheidung dauert zwar oft noch recht lange an, Monate, ja bis zu einem Jahre, beträgt dann aber für den einzelnen Tag in abnehmender Reihe nur geringe Mengen bis eben nachweisbare Spuren.

Es fragt sich: 1. wird das Salvarsan oder ein Teil desselben unverändert im Harn ausgeschieden, oder 2. als organische Zersetzungsprodukte, oder 3. als anorganisches Arsen, und zwar als arsenige Säure, oder als Arsensäure?

Der zur Verarbeitung gelangte Harn war durch vorsichtiges Einengen auf eine derartige Konzentration gebracht, daß sein Gehalt an Arsenkörpern einer 0·4%igen Salvarsanlösung entsprach.

Der Übergang von unverändertem Salvarsan in den Harn ist zwar behauptet worden, jedoch a priori nicht wahrscheinlich. Es sind hier einmal die beschränkten Löslichkeitsverhältnisse in wässerigen Medien zu berücksichtigen und dann weiter die schon betonte große Empfindlichkeit selbst der trockenen Substanz gegen oxydierende Einflüsse, die zunächst zu der viel giftigeren, aber auch chemisch recht wenig stabilen Arsenoxydstufe führen, die in den wässerigen Körperflüssigkeiten jedoch bald in die stabile, leicht lösliche, verhältnismäßig ungiftige Arsinsäurestufe übergehen dürfte. Es ist ja eine bekannte Erfahrungstatsache, daß der Organismus giftige, schwer lösliche Substanzen dadurch unschädlich macht, daß er sie zwecks rascher Eliminierung durch chemische Veränderungen in eine leicht lösliche Form überführt.

Das Salvarsan gibt, wie oben erwähnt, mit Schwefelsäure oder Sulfaten selbst noch in sehr großer Verdünnung schwer lösliche gelbe Sulfate. Wenn nun ein konzentrierter Harn, der das ausgeschiedene Salvarsan zu 0·4% enthält, mit soviel Schwefelsäure versetzt wird, daß der Gesamtgehalt hieran etwa halbnormal ist, bei mehrtägigem Stehen in der Kälte keinen gelben Niederschlag bildet, so ist bei der Empfindlichkeit dieser Reaktion nicht anzunehmen, daß sich unverändertes Salvarsan im Harn befindet.

Die farblosen, wasserlöslichen aromatischen Arsinsäuren oder Arsenoxydverbindungen lassen sich nach *Ehrlich* und *Bertheim* mittels alkalischer

Hydrosulfitlösung zu wasserunlöslichen gelben Arsenokörpern reduzieren. Dies Verfahren läßt sich auch beim Salvarsanharn anwenden und so zeigen, daß arsenhaltige aromatische Oxydationsprodukte vorliegen. Man versetzt unter Zusatz von Magnesiumsalz mit Hydrosulfitlösung und digeriert etwa zwei Stunden lang bei ungefähr 60°. Es scheiden sich dann winzige gelbe Flöckchen aus, deren Arsengehalt nach dem Filtrieren und Auswaschen im *Marsh*schen Apparat dargetan werden kann. Zur quantitativen Bestimmung dürften die Mengen meist zu gering, das Präparat überdies zu unrein sein.

Will man die Ausscheidung des aromatischen Komplexes, gleichgültig, ob er arsenhaltig ist oder nicht, zeitlich verfolgen, so ist eine Diazoreaktion brauchbar. *Abelin* stellte fest, daß sich die Darstellung eines Azofarbstoffes durch Kuppelung mit Resorzin aus dem Harn nur in sehr beschränkter Stundenzahl ermöglichen läßt. Nach *Frenkel-Heiden* und *Navassart* fällt in den ersten Tagen nach der Verabreichung von Salvarsan neben den Reaktionen auf Arsen auch die bekannte *Ehrlich*sche Diazoreaktion im Harn positiv aus, während in der Folge die Diazoreaktion ausbleibt und nur die auf Arsen positiv sind. Ganz ähnliches gilt nach *Sacconaghi* auch für die Indophenolreaktion.

Es sind zwei Gruppen organischer Zersetzungsprodukte des Salvarsans im Harn nachgewiesen worden: arsenfreie und arsenhaltige. Man kann zur Isolierung und Identifizierung folgendermaßen verfahren.

Ein Teil des Harns wird mit Alkali versetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, bis die letzte Ausschüttelung fast farblos ist. Der Ätherrückstand verbleibt nach dem Abdunsten in Form schmutzig rotbrauner Tröpfchen, deren wässerige Lösung eine prachtvolle Indophenolreaktion gibt, sich mit Eisenchlorid violett und mit Chlorkalklösung grünlich färbt. Dieser Körper läßt sich in größerer Menge gewinnen, wenn man eine Harnportion nach dem Alkalisieren mit Wasserdämpfen destilliert, ihn dem Destillat mit Äther entzieht, trocknet und durch Sublimation reinigt. Er zeigt dann den Schmelzpunkt 184° und charakterisiert sich als p-Amidophenol.

Den alkalischen Harn säuert man hierauf an und extrahiert ihn abermals wiederholt mit Äther. Diese Ätherauszüge werden dann nach dem Entwässern mit geglühtem Natriumsulfat auf ein kleines Volumen gebracht und einige Zeit sich selbst überlassen. Es beginnt eine klebrige gelbe Masse sich abzusetzen, die nicht kristallisiert. Man nimmt sie nach dem Abziehen des Äthers mit Wasser auf unter Zusatz von Kalilauge bis zur neutralen Reaktion. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einigem Stehen gut ausgebildete etwas gelbe tafelförmige Kriställchen aus, die sich als stickstoffhaltig erweisen, und die durch Eisenchlorid nicht verändert werden. Mit Chlorbaryum gibt dieses Kaliumsalz direkt keinen Niederschlag, wohl aber nach ¼stündigem Kochen mit Salzsäure, wodurch ein Schwefelsäurerest abgespalten wird. Jetzt färbt nach dem Neutralisieren auch Eisenchlorid oder Chlorkalklösung schmutzigviolett, die Indophenolprobe bleibt

jedoch negativ. Vor der Hydrolyse mit Salzsäure läßt sich durch Diazotieren und Kuppeln mit α-Naphthol keine Amidogruppe nachweisen, nach der Hydrolyse aber wohl. Die in Ortho-Stellung zum Phenol (keine Indophenolbildung!) befindliche Amidogruppe muß demnach noch azetyliert sein. Die quantitative Analyse bestätigt, daß dieser Körper o-Acetamidophenolschwefelsäure ist:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH.COCH_3\\ \diagdown O.SO_2OH\end{matrix}.$$

Der von dieser o-Acetamidophenoschwefelsäure abgegossene Äther hinterläßt nach dem freiwilligen Verdunsten gefärbte Nädelchen, die sich wenig in kaltem Wasser und in Säuren, leichter in Alkalien lösen und sich aus heißem Wasser und heißer verdünnter Salzsäure zu farblosen, bis 1 *cm* langen Nadeln umkristallisieren lassen, die aber selbst bei vorsichtigem Trocknen bald verwittern. Dieser, ebenfalls stickstoffhaltige Körper verändert sich nicht durch Eisenchlorid oder Chlorkalk, auch nicht durch Kochen mit starker Salzsäure, er läßt sich auch nicht diazotieren. Durch Erhitzen mit starkem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr läßt sich daraus aber o-Amidophenol abspalten; denn dann ist eine diazotierbare Amidogruppe nachweisbar, Eisenchlorid und ebenso Chlorkalk verfärben violett, die Indophenolprobe tritt dagegen nicht ein. Der Schmelzpunkt gegen 140° sowie der Stickstoffgehalt zeigen, daß diese Substanz Carbonyl-o-amidophenol (Oxycarbanil) ist.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH \diagdown\\ \diagdown\ O\ \diagup\end{matrix}CO.$$

Um die arsenhaltigen aromatischen Zersetzungsprodukte zu gewinnen, muß man neue Harnportionen in Arbeit nehmen. Sie werden mit Weinsäure stark angesäuert und mit Essigäther extrahiert. Diesen Auszug entwässert man mittels geglühtem Natriumsulfat, dampft ihn zur Trockne ab und nimmt mit heißem Wasser auf, wodurch ein großer Teil der gefärbten Schmieren zurückbleibt. Durch Ausschütteln mit Äther lassen sie sich fast völlig entfernen. Man macht nun mit Natronlauge etwas überalkalisch und leitet stundenlang in der Siedehitze, anfangs unter Ersatz des verdunstenden Wassers, Kohlensäure ein, dunstet schließlich bis auf wenige Kubikzentimeter ein und überläßt, nachdem man noch mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt hat, langsam der Kristallisation. Innerhalb mehrerer Tage scheiden sich etwas dunkel verfärbte, gedrungene, prismatische Nadeln ab.

Diese Substanz ist eine aromatische Arsinsäure. Sie löst sich leicht in Alkalien und Säuren, ebenso in heißem Wasser und in Alkohol. Mit Magnesiamischung trübt sich die wässerige Lösung erst beim Kochen, desgleichen mit Kalziumchlorid. Sie enthält Stickstoff in Form einer diazo-

tierbaren Amidogruppe und wird in alkalischer Lösung durch Chlorkalk dunkelgrün, und in essigsaurer Lösung durch Kaliumbichromat tiefrot gefärbt. Die Analyse bestätigt, daß diese Körper eine Oxy-amido-phenyl arsinsäure ist.

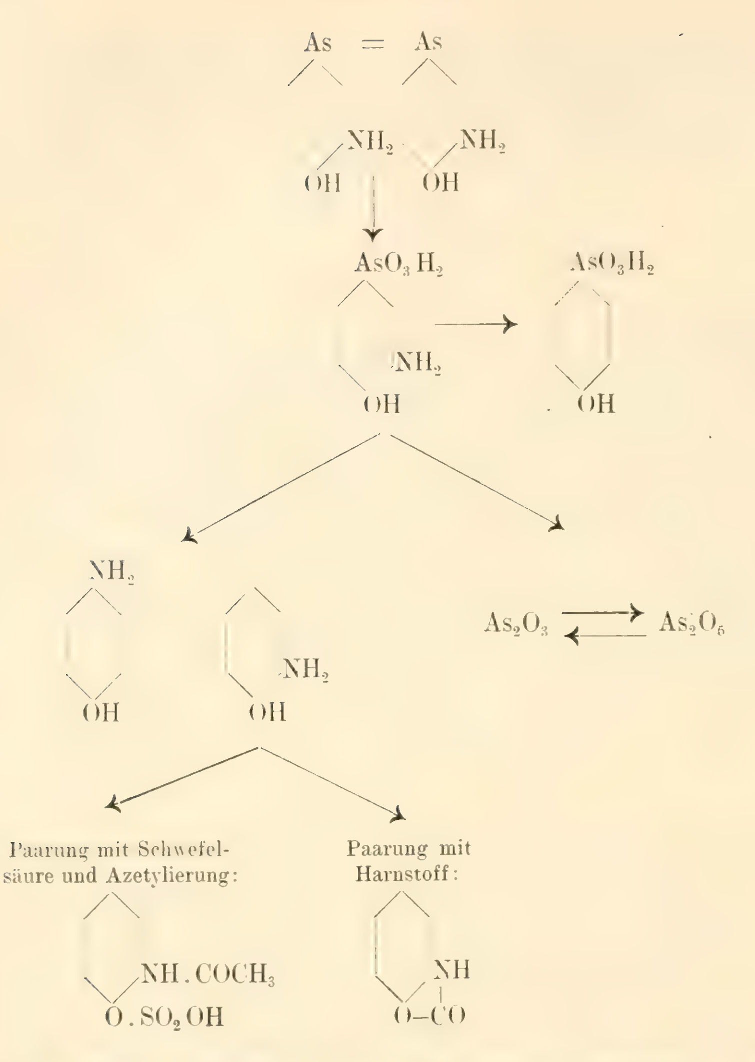
$$C_6H_3 \begin{array}{l} AsO_3H_2 \\ -NH_2 \\ OH. \end{array}$$

Die Mutterlauge von dieser Substanz ist noch stark arsenhaltig. Man neutralisiert mit Natriumkarbonat und versetzt mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung. Innerhalb der nächsten zwei Tage fallen schon weiße atlasglänzende Nädelchen aus, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Sie sind stickstofffrei, geben eine sehr starke *Millon*sche Reaktion und beim Kochen mit Magnesiamischung eine weiße Trübung. Nach der Zugabe von Bromwasser scheidet sich ein gelber kristalliner Niederschlag (von Tribromphenol?) ab, während das Filtrat jetzt nach Zugabe von Magnesiamischung schon in der Kälte eine weiße Ausfällung zeigt. Es findet also durch die Behandlung mit Bromwasser eine Aufspaltung der Substanz zu Arsensäure und einem Phenol statt. Durch die Analyse identifiziert sie sich als eine Oxy-phenylarsinsäure.

$$C_6H_4 \begin{array}{l} AsO_3H_2 \\ OH \end{array}.$$

Zur Ermittlung anorganischen Arsens dialysiert man etwa 1000 *cm*³ des konzentrierten, schwach alkalisierten Harnes nach Zusatz eines Antiseptikums mehrere Tage gegen Wasser, das man während dieser Zeit mehrmals erneuert. Man sammelt die dialysierte Flüssigkeit, bringt sie durch Eindampfen auf 100 *cm*³ und teilt diese Menge in zwei gleiche Teile. Teil *A* wird direkt mit Magnesiamischung versetzt, Teil *B* erst mit einigen Tropfen 30%igen Wasserstoffsuperoxyds oxydiert und dann mit Magnesiamixtur ausgefällt. In diesen beiden Niederschlägen führt man zur Trennung von Verunreinigungen, besonders Phosphaten, das Arsen in die Sulfide über und verwandelt letztere dann wieder in arsensaure Ammoniakmagnesia zurück. In Teil *A* wird das pentavalente Arsen bestimmt, in Teil *B* das pentavalente + trivalente, welch letzteres ja durch Oxydation völlig in fünfwertiges übergeführt wird. In der vorliegenden Untersuchung verhielt sich die Menge des als anorganisch fünfwertig ausgeschiedenen Arsens zu der Menge in dreiwertiger Form ungefähr wie 3 : 2. Überhaupt war die Gesamtmenge des in den ersten zwei Tagen nach der Injektion ausgeschiedenen anorganischen Arsens verhältnismäßig gering, sie wurde zu rund 25% des überhaupt ausgeschiedenen ermittelt.

Das Verhalten des Salvarsans im Organismus läßt sich hier noch durch folgendes Schema wiedergeben:



Bei dieser Aufspaltung spielen Oxydations-, Reduktions- und Paarungsvorgänge eine Rolle. Die Sprengung des Arsenobenzolmoleküls ist ein rein oxydativer Prozeß, während die Umwandlung der Oxyamidophenylarsinsäure zur Oxyphenylarsinsäure als hydrolytische Desamidierung, verbunden mit Reduktion, aufgefaßt werden kann:

$$C_6H_3\begin{cases} AsO_3H_2 \\ \overline{|NHH + H|}OH \\ OH \end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases} AsO_3H_2 \\ \overline{|OH + H|}H \\ OH \end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} AsO_3H_2 \\ OH \end{cases}$$

Durch eine Art Hydrolyse werden die Arsinsäuren in ihre aromatischen arsenfreien Komplexe und in Arsensäure gespalten. Letztere wird

zu arseniger Säure reduziert und diese wiederum zu Arsensäure oxydiert, so daß zwischen beiden Oxydationsstufen eine Art Gleichgewichtszustand herrscht. Die aromatische Komponente, das o-Amidophenol, erleidet zu einem kleinen Teil durch Wanderung des Hydroxyls eine merkwürdige stellungsisomere Umlagerung zu p-Amidophenol, während das o-Amidophenol in bekannter Weise wie andere Anilinderivate vor der Eliminierung aus dem Körper erst gepaart wird.

Das Carbonyl-o-Amidophenol* läßt sich als Paarungsprodukt des o-Amidophenols mit Harnstoff auffassen, zumal es sich aus diesen beiden Susbtanzen synthetisch durch Kondensation leicht erhalten läßt:

$$C_6H_4\begin{cases} NH|H \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\rangle CO \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} NH \\ O \end{matrix}\rangle CO$$

Diese Substanz läßt sich wegen ihres guten Kristallisationsvermögens aus dem Harn leicht quantitativ bestimmen. Dabei fällt auf, daß schon die Menge des in dieser Form ausgeschiedenen Amidophenols, mit Außerachtlassung des freien und mit Schwefelsäure gepaarten, bei weitem nicht der Menge an anorganischem Arsen proportional ist, letztere ist viel kleiner. Man muß daraus schließen, daß das Salvarsanmolekül zwar sehr bald nach seiner Einführung in den Organismus im Sinne des obigen Schemas gespalten wird, daß aber nur die rein aromatische Komponente, zum Teil allerdings noch in Konnex mit dem Arsenrest, in den ersten Stunden nahezu quantitativ ausgeschieden wird, während beträchtliche Mengen Arsen, sogar der größere Teil, in irgend einer Form im Organismus verbleiben. Sicher ist, daß nunmehr eine langdauernde Ausscheidung von Arsen in anorganischer Form erfolgt.

Kakodylsäure.

$$(CH_3)_2 = As \begin{matrix} = O \\ - OH \end{matrix}$$

Dimethylarsinsäure, stellt geruchlose, bei 200° schmelzende Säulen dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In der Heilkunde wird sie verwandt in Form ihres Natriumsalzes $(CH_3)_2AsO(ONa) \cdot 3H_2O$, in Wasser spielend lösliche Kristalle, die auch in Alkohol leicht löslich sind. Gegen Oxydationsmittel: Brom, rauchende Salpetersäure, selbst gegen Königswasser ist die Kakodylsäure ganz außerordentlich beständig. Reduktionsmittel, wie Zink oder Zinn und Salzsäure, phosphorige Säure oder unterphosphorige Säure bilden Kakodylchlorid oder Kakodyloxyd. Die Reduktion bis zum Kakodyl ist sehr viel schwieriger. Kakodyloxyd, Kakodylchlorid und Kakodyl.

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} \quad -CH_3 \\ As-CH_3 \\ \quad >O \\ As-CH_3 \\ \quad -CH_3 \end{array} & \begin{array}{l} \quad -CH_3 \\ As-CH_3 \\ \quad -Cl \end{array} & \begin{array}{l} \quad -CH_3 \\ As-CH_3 \\ \\ As-CH_3 \\ \quad -CH_3 \end{array} \end{array}$$

bilden ölige Flüssigkeiten von unerträglichem Geruch, was zum Nachweis stattgefundener Reduktion im Organismus vielfach herangezogen worden ist.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Kakodylsäure, so entsteht zunächst Kakodylsulfid $[(CH_3)_2As]_2S$, ein widerlich riechendes Öl. Bei Gegenwart von etwas überschüssigem Schwefel geht es aber in das Kakodyldisulfid $[(CH_3)_2As]_2S_2$ über, das in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 50° kristallisiert.

Mit *Bettendorfs* Reagens tritt zwar Kakodylgeruch auf, es erfolgt aber kein Dunkelwerden der Flüssigkeit, geschweige denn eine Ausflockung metallischen Arsens. Der elektrische Strom vermag die Kakodylsäure nicht bis zu Arsenwasserstoff zu zerlegen. Auch im *Marsh*schen Apparat kommt es nicht zur Bildung von Arsenspiegeln, doch ist das Auftreten arsenhaltiger gelbroter Ringe beobachtet.[1] — Versetzt man eine Lösung von Kakodylsäure und Ammoniumnitrat mit einem geringen Überschuß von Salpetersäure, so entsteht eine wie Alkaliphenolphthalein rosarote Färbung.[2]

Was die Dauer der Arsenausscheidung im Harn nach Darreichung von kakodylsaurem Natrium angeht, berichten *H. Imbert* und *E. Badel*[3], daß sie bereits drei Stunden nach einmaliger Einnahme per os von 0·2 *g* beginnt. Es wurden gefunden in den Tagesportionen Harn Gramm As:

Am 1. Tage	0·0359	am 5. Tage	0·0015	am 12. Tage	0·0043
„ 2. „	0·0030	„ 6. „	0·0026	„ 15. „	0·0014
„ 3. „	0·0015	„ 7. „	0·0028	„ 21. „	0·0012
„ 4. „	0·0021	„ 8. „	0·0034	„ 28. „	Spuren

Dies bedeutet schon am ersten Tage eine Ausfuhr von 60% mit dem Harn. *Barthe* und *Péry*[4]) konnten bei einmaliger Einnahme aber noch am 70. Tage As im Harn nachweisen.

Die Bestimmung der Gesamtarsenmenge im Harn macht einige Schwierigkeiten, wegen der enormen Widerstandsfähigkeit gegen die gewöhnlichen Zerstörungsmittel für die organische Substanz. Erhitzt man dagegen die organische Trockensubstanz mit ätzendem Alkali, so zerfällt die Kakodylsäure bei etwa 180° zunächst in Monomethylarsinsäure und Methan, welch erstere dann bei 250°—280° quantitativ in Arsensäure übergeht:

[1]) *D. Ganassini*, Boll. Chim. Farm. **42**. 5 (1903).
[2]) *L. Barthe* und *A. Minet*, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **148**. 1609 (1909).
[3]) *H. Imbert* und *R. Badel*, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **130**. 581 (1900).
[4]) *L. Barthe* und *R. Péry*, Journ. Pharm. Chim. (6). **13**. 209 (1901).

$$(CH_3)_2 AsO_2 Na + NaOH = CH_4 + CH_3 AsO_3 Na_2 \ [1]$$
$$CH_3 AsO_3 Na_2 + NaOH = CH_4 + Na_3 AsO_4 \ [1]$$

Die Frage, in welcher Form die Kakodylate in den Harn übergehen, ist viel umstritten worden: ob unverändert, oder als anorganisches Arsen, oder in Form von Reduktionsprodukten.

Darüber, daß die Kakodylate wenigstens zum Teil, und zwar zum größten Teil unverändert im Harn erscheinen, ist man sich einig. *Vitali*[2] konzentriert den Harn, versetzt mit dem gleichen Volumen Chloroform und dann mit soviel Alkohol, daß eine klare Lösung entsteht. Wird nun Wasser hinzugegeben, bis das Chloroform sich abscheidet, so enthält es einen großen Teil der unveränderten Kakodylsäure, die durch Verdunsten rein gewonnen werden kann. *Gianassini* extrahiert den Trockenrückstand mit absolutem Alkohol, der nur die Kakodylsäure und eventuell die reduzierten Kakodylverbindungen aufnimmt, das anorganische Arsen aber nicht löst.[3] — Will man den qualitativen Nachweis von Kakodylsäure schnell führen, so braucht man den Harn nur mit einem Reduktionsmittel zu erwärmen, um alsbald den widerlichen Geruch der Reduktionsprodukte der Kakodylsäure wahrzunehmen. Stört der spezifische Geruch des Harns hierbei, so ist es oft zweckmäßig, zuvörderst erst mit Kaliumpermanganat zu behandeln.[4]

Man verdünnt etwa 25 *cm*³ Harn mit 25 *cm*³ Wasser, gibt 10 *cm*³ 25%ige Salzsäure und einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung hinzu und kocht auf, bis ein geruchloses und fast farbloses Filtrat erhalten wird. Dies wird dann mit Salzsäure übersättigt und mit Zinnspänen im Wasserbad erwärmt, wobei bald der Kakodylgeruch wahrzunehmen ist. *Bougault*[5] bereitet ein Reagens aus 20 *g* Natriumhypophosphit und 20 *cm*³ Wasser, versetzt die Lösung mit 200 *cm*³ Salzsäure D 1·17 und gießt die klare Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Kochsalz ab. Setzt man der zu prüfenden Substanz vor Zugabe des Reagens noch 1—2 Tropfen n/10-Jodlösung zu, so wird die Empfindlichkeit der Reaktion soweit gesteigert, daß noch 0·2 *mg* Kakodylat in der Kälte bereits nach 5 Minuten einen deutlichen Kakodylgeruch gibt. — Mittels eines umständlicheren und zeitraubenderen Verfahrens wies *Heffter*[6] unveränderte Kakodylsäure im Harn nach. Hierbei bot sich zugleich die Möglichkeit, etwa daneben vorhandene arsenige oder Arsensäure zu bestimmen.

Heffter ging von der Tatsache aus, daß aus einer wässerigen nicht zu verdünnten Kakodylsäurelösung Schwefelwasserstoff schließlich kristal-

---

[1]) *Auger*, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **148**, 1609 (1909).

[2]) *D. Vitali*, Boll. Chim. Farm. **40**, 657 (1901).

[3]) Siehe auch *E. Salkowski*.

[4]) *C. E. Carlson*, Zeitschr. physiol. Chem. **49**, 410 (1906).

[5]) *J. Bougault*, Journ. Pharm. Chim. (6) **17**, 97 (1903). — Ibidem (6) **26**, 13 (1907).

[6]) *A. Heffter*, Schweizer Wochenschr. f. Pharm. **39**, 193 (1904). — Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **46**, 230, 1901.

linisches Kakodyldisulfid ausfällt, das von den etwa gleichzeitig vorhandenen anorganischen Sulfiden des tri- oder pentavalenten Arsens durch seine Löslichkeit in starker Salzsäure getrennt werden kann.

Es wurden die von täglich mit 0·2—0·24 *g* subkutan behandelten Psoriasiskranken stammenden Harne entweder direkt, oder nach Kaliumchlorat-Salzsäure-Zerstörung, wodurch ja die Kakodylsäure nicht verändert wird, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausfallende Sulfidgemisch wurde in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. In Lösung bleibt Kakodylsulfid, während der Niederschlag aus den Sulfiden des anorganischen Arsens besteht. Beides wird mit Salpeter-Sodamischung zu Arsensäure oxydiert, und diese als Spiegel nach *Polenske* gewogen.

Auf diese Weise stellte *Heffter* fest, daß nach Kakodylsäuredarreichung ein sehr kleiner Teil des im Harn überhaupt ausgeschiedenen Arsens, nämlich nur etwa 2·3%, als arsenige Säure oder Arsensäure im Harn erscheint.

Die teilweise Zerlegung der Kakodylsäure im Organismus bis zu anorganischem Arsen fand bereits *Lebahn* [1]; sie wird weiter angegeben von *Bloemendal* [2] und *Dawes* und *Jackson*. [3] Auch *Hartje* [4] kommt bei Kaninchen, Katzen und Hunden mittels der *Gutzeit*schen Reaktion zum gleichen Resultat. Dagegen konnte *Rabuteau* weder mit Hilfe des *Marsh*schen Apparates noch elektrolytisch ionisiertes Arsen im Harn nachweisen. Auch *Carlson* [5] gelang es in Selbstversuchen nach oraler und subkutaner Darreichung von fast vierwöchentlicher Dauer mit täglich ungefähr 0·2 *g* nicht ein einziges Mal, durch einstündige Elektrolyse mit einem Strom von EMK 7—8 Volt im Kathodengas Arsenwasserstoff nachzuweisen.

Kegel [6] unterscheidet zwischen „locker gebundenem und organisch stärker festgelegtem" Arsen im Harn. Das erstere wird schon durch Destillation des Harnrückstandes mit starker Salzsäure freigemacht und tritt als Arsentrichlorid in das Destillat über, während das in fester organischer Bindung ausgeschiedene Arsen im Rückstand verbleibt und erst durch Behandeln mit Salpetersäure freigemacht wird und dann mit Salzsäure destilliert werden kann.

Nach Darreichung von Natriumkakodylat bei Hunden und Pferden ließ sich im Harn so stets nur Arsen in locker gebundener, leicht zerstörbarer Form nachweisen, nicht aber in fester Bindung.

[1]) *Lebahn*, Ein Beitrag zur Kenntnis der Wirkung der Kakodylsäure. Inaug.-Diss. Rostock 1868.

[2]) *W. H. Bloemendahl*, l. c.

[3]) *Dawes* und *Jackson*, Journ. of Amer. Med. Assoc. 1907, Nr. 25.

[4]) *H. Hartje*, Experimentelle Untersuchungen über das Natrium kakodylicum an Meerschweinchen, Kaninchen, Katzen und Hunden, sowie dessen klinisch-therapeutische Verwendbarkeit bei Krankheiten der Hunde. Vet.-med. Inaug.-Diss. Bern 1911.

[5]) *C. E. Carlson*, l. c.

[6]) *O. Kegel*, Untersuchungen über die Ausscheidung des Atoxyls und des kakodylsauren Natriums in Harn und Kot. Vet.-med. Inaug.-Diss. Gießen 1908.

Da aber *Kegel* in Vorversuchen durch einfaches Behandeln von Kakodylsäure mit starker Salzsäure bereits deutliche Mengen Arsen im Destillat fand, wenn auch erst größere Mengen nach weiterem Kochen und Destillieren mit Salpetersäure und Salzsäure, so ist aus dieser Methode über die Form der Ausscheidung nicht viel zu ersehen.

Kegel nimmt an, da er die Ausscheidung des Arsens durch Harn und Kot nur sehr gering fand, daß ein weiterer Teil der Kakodylsäure in einer Verbindung ausgeschieden wird, in der das Arsen derartig fest gebunden ist, daß es der Behandlung selbst mit Salpetersäure trotzt und sich so dem Nachweis entzieht.

Fast alle Untersucher berichten darüber, daß die Ausscheidung der Kakodylsäure zwar nicht im Harn, sondern in anderen Exkreten in Form von Reduktionsprodukten (Kakodyloxyd, Kakodyl) erfolgt. *Renz*[1], der mit zuerst dies Präparat Patienten per os verabfolgte, erwähnt, daß diese Leute nach wenigen Tagen in ihrer Exspirationsluft intensiven Geruch nach Kakodyl verbreiten, der die Wohnräume verpestet und sich allmählich auch dem Schweiß und den Darmgasen mitteilt.

Bloemendal (l. c.) gab Kaninchen 20 *mg* Natriumkakodylat subkutan und brachte sie unter eine Glasglocke, durch die in der Minute 30 bis 40 Liter Luft gesogen wurde. Die austretende Luft wurde durch alkalische Kaliumpermanganatlösung, salpetersaure Silbernitratlösung und durch Sublimatlösung geleitet. Nach 12 Stunden konnte in der Permanganatlösung Arsen nachgewiesen werden.

Monomethylarsinsäure.

$$CH_3 . As \begin{matrix} \nearrow O \\ -OH \\ \searrow OH \end{matrix}$$

Das Natriumsalz dieser Säure findet besonders in Frankreich neben den Kakodylverbindungen die ausgedehnteste therapeutische Verwendung unter dem Namen Arrhenal, $CH_3AsO(ONa)_2 \cdot 5H_2O$ oder $6H_2O$. Die freie Säure bildet große monokline Tafeln vom Schmp. 161°, die in Wasser leicht löslich sind. Charakteristisch ist, wie bei den meisten primären Arsinsäuren, auch den aromatischen, das Verhalten der ammoniakalischen Lösung gegen Magnesiamischung. In der Kälte entsteht keine Fällung, erst beim Kochen fällt das Magnesiumsalz ($CH_3AsO_3Mg \cdot 5H_2O$) in kleinen weißen Kristallen aus. Dies Verhalten kann zur Erkennung und Trennung der Methylarsinsäure neben Arsensäure dienen. Man versetzt mit Ammoniak und Magnesiamischung, filtriert nach längerem Stehen in der Kälte die arsensaure Ammoniakmagnesia ab und erhitzt das Filtrat zum Sieden, wobei das Magnesiumsalz von obiger Zusammensetzung ausfällt. Ganz ähnlich ist das Verhalten gegen Calciumchlorid.

[1] *Renz*, Deutsch. Arch. f. klin. Med. [illegible]

Mit Schwefelwasserstoff entsteht nicht, wie manchmal angegeben, Arsensulfid, sondern die gelbe gummiartige Masse ist Methylarsindisulfid, CH_3AsS_2. Dieser Körper besitzt einen ekelhaften Geruch, ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus seiner Lösung in Natronlauge wird er durch Säure unverändert abgeschieden. Salpetersäure oxydiert zu Methylarsinsäure.

Einer glatten Reduktion mit naszierendem Wasserstoff etwa im *Marsh*schen Apparat bis zum Arsenwasserstoff ist die Methylarsinsäure nicht fähig. Es sind die verschiedensten, oft gefärbten Reduktionsprodukte beschrieben

CH_3AsO	$CH_3As = AsCH_3$	$\begin{array}{l} CH_3 - As - As - CH_3 \\ \qquad\quad \vert \\ CH_3 - As - As - CH_3 \end{array}$	CH_3AsH_2
Methylarsinoxyd	Arsenomethan	polymeres Arsenmethyl	Methylarsin.

Bei Reduktionsversuchen erhält man meist Gemische derselben.

Mit *Bettendorf*s Reagenz entsteht nach längerem Erhitzen ein gelbes, dann braunes Sublimat. Mit Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure im Reagenzglas erhitzt, färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelbgrün; dann bildet sich am oberen Teil des Glases zunächst eine weiße Schicht, die nach Aufhören der Gasentwicklung sich rot färbt. (Bildung von $(CH_3)_4As_4$ aus $2\,CH_3AsH_2 + 2\,CH_3AsO$).[1] Mit Natriumhypophosphit in saurer Lösung wird Arrhenal in der Kälte langsam rot, in der Siedehitze entsteht allmählich ein grauer oder brauner Niederschlag eines polymeren Arsenmethyls.[2])

Das Arrhenal wird beim Menschen in den ersten 24 Stunden zu 60% mit dem Harn, wie es scheint, unverändert ausgeschieden. Dann nimmt die Ausscheidung von Tag zu Tag in progressiver Reihe ab; doch ist am 30. Tage noch Arsen im Harn nachweisbar.[3])

Auch *Carlson* (l. c.) konnte nach Einnehmen von täglich 30 Tropfen 10%iger Arrhenallösung 10 Tage hindurch mittels Elektrolyse die Abspaltung ionisierten Arsens am Organismus nicht nachweisen.

4,4'-Arsenobenzoesäure.[4])

$$\begin{array}{ccc} As & = & As \\ \vert & & \vert \\ C_6H_4 & & C_6H_4 \\ \vert & & \vert \\ COOH & & COOH. \end{array}$$

---

[1]) *Vitali*, Boll chim. Farm. **42**, 641 (1903). — *Dehn*, Am. Chem. Journ. **40**, 108.
[2]) *Bougault*, l. c. — *Auger*, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **138**, 1707 (1903).
[3]) *A. Mouneyrat*, Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **136**, 696 (1903).
[4]) *E. Sieburg*, Ztschr. f. physiol. Chem. **97**, 95 (1916).

Mit dieser Substanz sind Versuche an einem Kalbe angestellt. Das Tier erhielt mehrmals Dosen von 1·0—1·5 *g* subkutan und schied hierbei innerhalb der beiden ersten Tage der Versuchsperiode 4·5—6·5% des eingeführten Arsens mit dem Harn aus, am dritten Tage aber nur noch 2·9% bzw. 1·9%.

Die sofort nach der Entleerung verarbeiteten Harnportionen werden mit Essigsäure neutralisiert, eingedunstet und der Trockenrückstand wiederholt mit starkem Alkohol extrahiert. Diese alkoholischen Auszüge dampft man zum Sirup ein und versetzt mit so viel Wasser, als zur Lösung genügt. Es wird mit Salzsäure übersättigt und der sich ausscheidende Kristallbrei mehrere Tage in der Kälte sich selbst überlassen, dann abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Aus diesem Gemisch, das unter anderem große Mengen von Hippursäure und Harnsäure enthält, können die arsenhaltigen Körper durch Extraktion mit Lösungsmitteln isoliert werden. Ligroin, Äther oder Essigsäure lösen davon so gut wie nichts, erst warmer absoluter Alkohol nimmt die arsenhaltige Substanz völlig auf unter Rücklassung von nur noch Spuren arsenhaltiger Produkte.

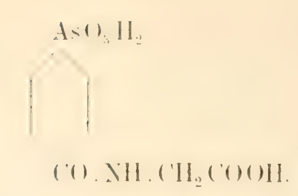
Man überläßt die alkoholische Lösung nach Entfernung der letzten Reste Farbstoff mittels einiger Körnchen Knochenkohle der spontanen Verdunstung und löst den weißen Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure, aus der man bei sehr langsamer Kristallisation winzige weiße Nädelchen einer Arsinsäure erhält, die sich durch Analyse und Salze als p-Benzarsinsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}AsO_3H_2\\COOH\end{matrix}$$

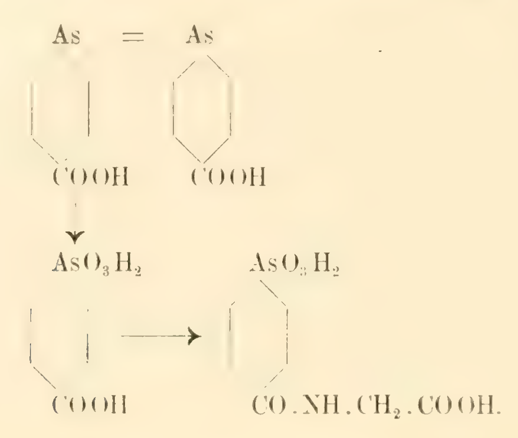
identifiziert.

Die stark salzsauren Mutterlaugen der Benzarsinsäure sind noch beträchtlich arsenhaltig, ohne daß man jedoch noch mehr von der schwer wasserlöslichen Benzarsinsäure gewinnen kann. Sie enthalten noch eine zweite Arsinsäure, denn nach dem Übersättigen einer Probe mit Magnesiamixtur, Absitzenlassen des hierdurch entstandenen Niederschlags und Kochen der überstehenden klaren Flüssigkeit entsteht nochmals eine Trübung. Die Mutterlaugen werden nun mit einem großen Überschuß von Natriumazetat versetzt und mit Essigäther ausgeschüttelt. Dieser nimmt jetzt die Arsinsäure zwar langsam aber fast völlig auf, sie hinterbleibt beim Abdunsten in Form eines schlecht kristallisierenden Sirups. Nimmt man mit absolutem Alkohol auf und rührt in durch eine Kältemischung gekühlten wasserfreien Äther ein, so scheiden sich schließlich nach längerem Stehen prismatische stumpfe Nadeln aus, die sehr hygroskopisch sind.

Die Verbindung ist stickstoffhaltig, und zwar gehört der Stickstoff einem Aminosäurerest an; denn nach Hydrolyse mit Alkali ist die Ninhydrinreaktion positiv; durch Einwirkung von β-Naphthalinsulfochlorid läßt sich der Aminosäurepaarling als Glykokoll ermitteln. Die Arsinsäure ist also ein Arsinsäurebenzoylglykokoll oder Hippurarsinsäure



Der Organismus des Kalbes hat hiernach das Bestreben, die Arsenobenzoesäure nicht nur in die ungiftigere und leichter lösliche Benzarsinsäure überzuführen, sondern diese auch noch mittels Paarung weiter zu entgiften:



3,3'-Diamido-arsenobenzoesäure. [1]

As = As

NH_2 NH_2

COOH COOH.

Diese Substanz unterscheidet sich von der Salvarsanbase dadurch, daß sie an Stelle der Hydroxyle die stärker sauren Carboxyle trägt. Das Verhalten im Organismus des Kalbes bei subkutaner Injektion ist hier aber ein anderes. Die Dauer der stärksten Ausscheidung zieht sich über drei Tage hin.

Man versetzt den Harn ohne weitere Vorbereitung mit reichlich konzentrierter Salzsäure und überläßt ihn etwa zwei Tage lang in der Kälte sich selbst. Die dann ausgefallenen Kristallmassen enthalten den größten Teil der ausgeschiedenen Arsenkörper. Man kristallisiert sie unter Entfärbung mit Tierkohle um und trocknet den kristallinischen Rückstand.

---

[1]) *E. Sieburg*, Ztschr. f. physiol. Chem. **97**, 101 (1916).

Er wird nun weiter fraktioniert mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgezogen, mit Ligroin, wasserfreiem Äther, Essigäther und absolutem Alkohol. Letzterer löst bei weitem am meisten arsenhaltige Substanz. Diese Lösung bringt man zur Trockne, kristallisiert aus wenig heißem Wasser um und löst den Rückstand in etwas wässerigem Ammoniak. Kocht man mit Magnesiamixtur, so erhält man das Magnesiumsalz einer Arsinsäure, aus der man durch Auflösen in heißer verdünnter Salzsäure und mehrmaligem Umkristallisieren die freie Säure in Form weißer lanzettförmiger Nädelchen gewinnen kann.

Diese Arsinsäure ist stickstoffhaltig, kuppelt aber erst nach Aufspaltung mit Natronlauge zu Farbstoffen. Die Amidogruppe ist also akyliert. Die Analyse zeigt das Vorliegen der 3-Acetamido-p-benzarsinsäure

$$C_6H_3 \begin{cases} AsO_3H_2 \\ NH.COCH_3 \\ COOH. \end{cases}$$

Wird der Harn viele Tage nach der Einspritzung, wie beim Salvarsan angegeben, dialysiert, so findet man jetzt ionisiertes, drei- und fünfwertiges Arsen.

Methoden der pflanzlichen Reizphysiologie: I. Geotropismus.

Von **K. Linsbauer**, Graz.

Die Grundlage für die Erkenntnis der pflanzlichen Reizerscheinungen bildete das Studium der Tropismen, das namentlich in den letzten Jahrzehnten zu einer wohlausgebildeten Methodik führte, mit deren Hilfe eine weitgehende Analyse der in Betracht kommenden Erscheinungen möglich wurde. Wenn hier die geotropischen Prozesse vorangestellt werden, so liegt es darin begründet, daß sie in methodischer Hinsicht vielleicht am besten durchgearbeitet sind und manche dabei gewonnenen Erfahrungen auf anderen Gebieten der Reizphysiologie sinngemäße Anwendung finden können. Ehe jedoch die speziellen Methoden[1] ihre Darstellung erfahren, scheint es erforderlich, einige allgemeine Bemerkungen über Anzucht und Kulturbedingungen des Versuchsmaterials vorauszuschicken, die eine wesentliche Voraussetzung für eine einwandfreie Durchführung und das Gelingen der Versuche darstellen.

I. Der Versuchsraum.

Allgemeines: Soweit reizphysiologische Versuche nicht am natürlichen Standorte der Pflanzen, also unter durchaus normalen Lebensbedingungen, durchgeführt werden können, wozu sich nur in sehr beschränktem Maße die Möglichkeit ergibt, wird man sie in Versuchsräumen vornehmen, auf deren Wahl und Ausstattung besonderes Gewicht zu legen ist.

Am zweckdienlichsten wäre es natürlich, Gewächshäuser zu physiologischen Versuchen zu adaptieren, da sich unter solchen Umständen am

[1] In diesem Kapitel sollen nur solche Apparate und Methoden besprochen werden, welche für die Analyse des geotropischen Reizvorganges speziell in Betracht kommen oder für diese Zwecke doch einer besonderen Modifikation bedürfen. Untersuchungen über chemische und physikalische Veränderungen, welche mit dem Reizvorgange verknüpft sind, fanden daher an dieser Stelle keine Berücksichtigung, insoferne es sich hierbei um eine einfache Übertragung der üblichen chemisch-physikalischen Versuchsmethodik auf unser spezielles Problem handelt. Aus einem analogen Grunde mußte auch eine Berücksichtigung der mikroskopischen Untersuchungsmethoden zum Nachweis der mit der geotropischen Reizung verknüpften anatomischen Veränderungen (Stärkeumlagerung, Plasmaansammlung u. dgl.) entfallen.

ehesten geeignete Vegetationsbedingungen schaffen lassen. Verfügt man über ein Warm- und ein Kalthaus mit den üblichen Einrichtungen, so bedarf es im wesentlichen nur einer Verdunkelungsanlage und der Einleitung von Licht- und Kraftstrom, um für die Mehrzahl der reizphysiologischen Versuche die besten Vorbedingungen zu schaffen.

In der Regel wird man sich aber mit Versuchsräumen abzufinden haben, in welchen die Vegetationsbedingungen von vornherein wesentlich ungünstiger liegen und die infolgedessen einer sorgfältigen und zweckentsprechenden Adaptierung bedürfen. Für zahlreiche Zwecke ist eine Verdunklungseinrichtung erforderlich, so daß es erwünscht ist, über zwei getrennte Räume zu verfügen, von denen der eine als „physiologische Dunkelkammer" eingerichtet ist.

Die jeweils zu schaffenden Bedingungen hängen in einer Weise von den speziellen Bedürfnissen der Versuchspflanzen, dem Versuchsziele und nicht zuletzt von den verfügbaren Mitteln ab, daß es von vornherein nicht möglich ist, allgemein giltige Vorschriften über die erforderlichen Einrichtungen aufzustellen. Es kann sich hier nur darum handeln, einzelne Anhaltspunkte für eine solche zu geben. Ich beschränke mich daher auch nur auf einige Winke bezüglich der Einrichtung einer Dunkelkammer; das Gesagte gilt in sinngemäßer Weise auch für andere Versuchs- und Kulturräume.

Die **physiologische Dunkelkammer**, welche zumindestens die Dimensionen eines mittelgroßen Zimmers haben soll, muß mit Rücksicht auf die außerordentliche Empfindlichkeit vieler Versuchspflanzen genau so sorgfältig gegen Lichtzutritt geschützt sein wie eine photographische Dunkelkammer; um fremdes Licht auszuschließen, ist die Anbringung einer gut schließenden Doppeltüre erforderlich. Zur Vermeidung von störenden Lichtreflexen, die bei Verwendung künstlicher Lichtquellen zu besorgen sind, müssen nicht nur Decke und Wände, sondern so weit als irgend möglich auch alle übrigen Gegenstände, welche sich im Raume befinden, wie Wasserleitungshähne, Schaltbretter usw., matt schwarz gestrichen oder durch Tücher oder Holzverschalungen abgedunkelt werden.

Ventilation. Mit peinlichster Sorgfalt muß auf tunlichste Reinheit der Atmosphäre im Versuchsraume geachtet werden, da die meisten Objekte schon auf die geringsten Verunreinigungen durch „Laboratoriumsluft" durch abnormes reizphysiologisches Verhalten reagieren, was sich unter anderm in einer Herabsetzung ihrer geotropischen Empfindlichkeit äußert [1]. Tabakrauchen [2]) ist im Versuchsraum unbedingt zu vermeiden, chemische

[1]) *O. Richter*, Über den Einfluß verunreinigter Luft auf Heliotropismus und Geotropismus. Sitzber. d. kais. Akd. Wien, math.-nat. Kl. **115**, S. 265 (1906) und **121**, S. 1183 (1912); vgl. ferner: *H. v. Guttenberg*, Über das Zusammenwirken von Geotropismus und Heliotropismus und die tropistische Empfindlichkeit in reiner und unreiner Luft. Jahrb. f. wiss. Bot. **47**, S. 490 (1910).

[2]) *H. Molisch*, Über den Einfluß des Tabakrauches auf die Pflanze. Sitzber. d. kais. Akd. Wien; math.-nat. Kl. **120**, S. 3 und 813 (1911).

Arbeiten daselbst sind nach Tunlichkeit einzuschränken. Jedenfalls muß für gute Ventilierbarkeit gesorgt sein. Wir haben zu diesem Behufe in einen Ventilationsschlauch einen elektrischen Ventilator eingebaut, der von der Dunkelkammer aus betätigt werden kann; durch ein weites Knierohr, welches in die Außenmauer eingelassen ist, wird Frischluft direkt eingesaugt. Um das Eindringen von Reflexlicht zu vermeiden, ist in das Ventilationsrohr ein System von geschwärzten Blechscheiben eingesetzt, in welchen gegeneinander versetzt Sektoren ausgeschnitten sind. Von Vorteil ist es, die eingesaugte Luft im Bedarfsfalle durch Glühlampen vorzuwärmen.

Eine unwillkommene Beeinträchtigung erfährt auch die Luft des Versuchsraumes durch den unvermeidlichen schwarzen Anstrich. Für Holzgegenstände kann ich die vorzügliche geruchlose *Wortmann*sche Beize[1] nur bestens empfehlen. Ein unschädlicher Wandanstrich ist mir jedoch nicht bekannt; seine unliebsame Wirkung verschwindet in der Regel selbst bei gründlicher Lüftung erst nach vielen Monaten.

Ist man gezwungen, in einem von Laboratoriumsluft nicht freien Raum zu arbeiten, so kann man sich immerhin von deren Einflusse unabhängig machen. Die Versuchsobjekte werden dann etwa in eine Tonschale eingestellt, deren Boden mit Wasser bedeckt ist, worauf man sie in freier Luft (vor dem geöffneten Fenster) mit einem Rezipienten bedeckt und in den Versuchsraum überträgt; sie vegetieren dann in feuchter Luft, die von Verunreinigungen so gut wie völlig frei ist.

Von der Reinheit der Luft des Versuchsraumes überzeugt man sich am einfachsten durch das biologische Experiment. Den besten Indikator geben die für Laboratoriumsluft hoch empfindlichen Wickenkeimlinge (Vicia sativa) ab, die schon bei geringer Verunreinigung der Luft im Längenwachstum zurückbleiben, dabei aber ihre Hypokotyle auffallend verdicken.

Beleuchtung. Auf jeden Fall darf in der physiologischen Dunkelkammer nicht nur kein Gaslicht gebrannt werden, sondern es sollen in ihr auch keine Gasleitungen liegen, da selbst aus geschlossenen Leitungen diffundierende Gasspuren die Reinheit der Luft beeinträchtigen. Zu Beleuchtungszwecken kommen somit nur Glühlampen in Betracht. Recht zweckmäßig ist zur allgemeinen Beleuchtung eine Lampe mit regulierbarem Widerstand, deren Lichtstärke innerhalb weiter Grenzen veränderlich ist. Auch für Versuchszwecke wird man in erster Linie Glühlampen verwenden; die neuestens im Handel befindlichen „Intensiv-Glühlampen", die eine Lichtstärke bis 1000 Kerzen aufweisen, genügen schon ziemlich hohen Anforderungen. Ist man auf die Verwendung von Bogenlampen oder von Quecksilberlampen angewiesen, dann ist infolge der Ozonentwicklung eine Verschlechterung der Atmosphäre unvermeidlich. Es empfiehlt sich dann unbedingt, die Lichtquelle in einem Nebenraume aufzustellen und das Licht durch einen Spalt in den Versuchsraum zu leiten. Eine unnötige Belichtung der Versuchspflanzen bei Aufstellung des Experimentes und bei der Kontrolle

[1] Bot. Ztg. 54, S. 325 (1896).

ist strenge zu vermeiden. Bei einiger Geschicklichkeit wird man viele Handgriffe in völligem Dunkel ausführen können. Ist eine Beleuchtung zur Vornahme von Beobachtungen erforderlich, so benütze man möglichst inaktives, d. h. schwach brechbares Licht. *Pringsheim*[1] verwendet hierzu Lampengläser, welche mit einer selbsthergestellten, gefärbten Gelatinfolie überzogen sind. Ich benütze gewöhnliche transportable Glühlampen, welche mit Hilfe eines übergreifenden Deckels in einen Präparatenzylinder eingeführt werden, der mit einer Lösung von Kaliumbichromat oder Lithiumkarmin gefüllt ist. Es genügt übrigens auch eine einfache Glühbirne mit roter Überglocke, wie sie für photographische Dunkelkammern üblich sind.

Da auch Exhalationen von seiten der Kulturmedien die Luft verschlechtern können, ist es ratsam, in der Dunkelkammer selbst keine umfangreichen Kulturen anzulegen, solche vielmehr in einem anstoßenden Raume durchzuführen. *Fröschel*[2] empfiehlt demgemäß die Dunkelkammer lichtdicht in drei Teile zu zerlegen, die Lichtkammer[3], die Dunkelkammer und den Aufzuchtsraum. Um auch mit direktem Sonnenlichte arbeiten zu können, ist eine Nord-Südlage erwünscht.

Heizung. Die Heizung der Dunkelkammer muß so eingerichtet sein, daß auch keine Spuren von Verbrennungsgasen in den Versuchsraum gelangen; man wird daher womöglich den Heizkörper an eine vorhandene Zentralheizung anschließen. Fehlt es an einer solchen Anlage, dann müßte tunlichst von einem Nebenraum her geheizt werden; vielleicht ließe sich auch ein Gasofen mit geschlossenem Heizkörper benutzen, der die Luft für die Verbrennung vom Nebenraume erhält, wie sie in Kinderbrutkammern in Verwendung stehen.

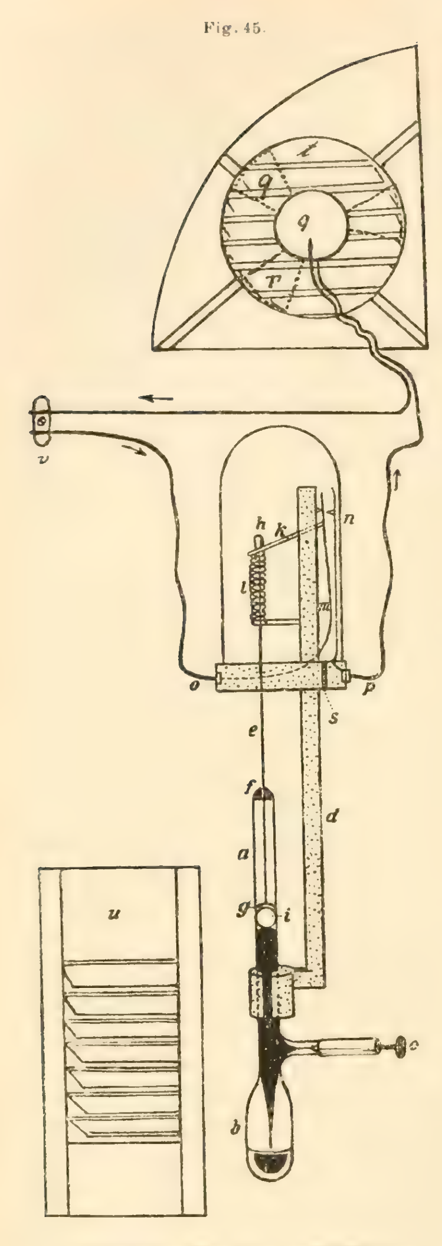
Temperaturschwankungen von 2—3° während des Versuches stören in der Regel nicht. Für gewisse Versuche ist jedoch für eine größere Konstanz der Temperatur Sorge zu tragen. Dabei ist zu beachten, daß auch Temperaturdifferenzen zwischen Kultur- und Versuchsraum störend einwirken können, was beim Übertragen der Objekte zu berücksichtigen ist.

Die ganze Dunkelkammer gleichzeitig als Wärmekammer für konstante Temperatur einzurichten, ist schon mit Rücksicht auf die Größe des Versuchsraumes mit bedeutenden Schwierigkeiten und Kosten verbunden; die erforderlichen Installationen hängen wesentlich von der Größe und Lage des zu heizenden Raumes sowie von dem Temperaturintervall ab, über welches man zu verfügen wünscht. Die Erhaltung von Temperaturen, die tiefer oder doch nur wenig höher liegen als Zimmertemperatur, erfordert überdies die Anlage von Kühleinrichtungen. Für derartige Einrichtungen wird gegebenenfalls eine Spezialfirma zu Rate gezogen werden müssen; an dieser Stelle ist eine Darlegung der verschiedenen Systeme daher nicht

[1] *E. Pringsheim*, Über die Herstellung von Gelbfiltern etc. Ber. d. D. bot. Ges. 26a. S. 556 (1908).

[2] *P. Fröschel*, Unters. über die heliotrop. Präsentationszeit. Sitzber. d. kais. Akad. Wien; math.-nat. Kl. 118. S. 1287 (1909).

[3] Zur eventuellen Aufstellung von Bogenlampen.



Automatischer Ventilator nach *Přzibram*.

am Platze. Ich möchte nur kurz einer verhältnismäßig einfacheren Vorrichtung gedenken, die *Přzibram* für die Wiener biologische Versuchsanstalt [1]) zu annähernder Temperaturregulierung mit Hilfe von Frischluft herstellen ließ (Fig. 45).

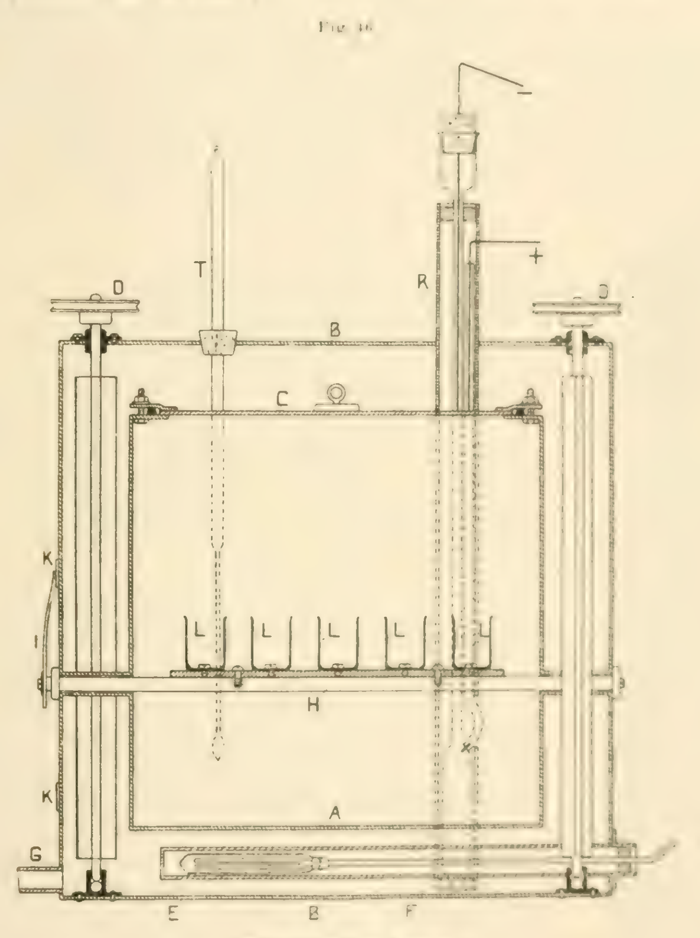
Der eigentliche Regulator besteht aus einem oben offenen Rohre *(a)*, welches in einen birnförmig erweiterten Teil *(b)* eingeschmolzen ist. Durch eine seitliche Stellschraube *(c)* kann die Quecksilberfüllung entsprechend hoch emporgeschraubt werden. Durch den auf der Glasröhre aufsitzenden metallischen Schutzdeckel *(f)* läuft ein langer Metallstift *(e)*, der an seinem unteren Ende ein halbkugeliges, nach unten zu offenes Schälchen *(g)* trägt; ein Glaskügelchen *(i)* verhindert den Kontakt des Schälchens mit der Quecksilberoberfläche. Der Metallstift endigt oben in einen Knopf *(h)*, welcher mit einer beweglichen Führung *(k)* in Verbindung steht, die an einem Metallhalter *(d)* so angebracht ist, daß sie durch eine Feder *(l)* und eine Uhrfeder gegen die Metallspitze bei *n* gedrückt wird. In dieser Stellung wird ein elektrischer Kontakt geschlossen und ein Motor *(q)* in Gang gesetzt, an dessen Welle eine Luftschraube montiert ist, durch deren Bewegung eine in das Fenster eingelassene Jalousie aus Aluminiumblättern *(t)* nach außen bewegt wird, so daß die warme Luft ins Freie getrieben wird. An der dem Fenster gegenüberliegenden Wand ist andererseits knapp über dem Boden eine analoge Jalousie angebracht *(u)*, deren Aluminiumblättchen sich infolge der Saugwirkung des Motors heben und die Frischluft eindringen lassen. Sinkt infolge der hierdurch bewirkten Abkühlung das Quecksilberniveau, so wird der Kontakt geöffnet und die beiden Jalousien schließen sich automatisch nach dem Stillstand des Motors. Natürlich muß die Luftzufuhr derartig angebracht sein, daß reine und nicht verunreinigte Luft aus dem Laboratorium eingesaugt wird.

[1]) *H. Přzibram*, Die biolog. Versuchsanstalt in Wien. Zeitschrift f. biolog. Technik und Methodik. **3**. S. 180 (1913). Daselbst auch detaillierte Angaben über Herstellung von Wärme- und Kältekammern für biolog. Zwecke. Für pflanzenphys. Untersuchungen kämen diese Einrichtungen nur dann in Betracht, wenn gleichzeitig für Zufuhr von „reiner" Luft entsprechend vorgesorgt würde.

Strengeren Anforderungen an Temperaturkonstanz, wie sie für gewisse Versuche namentlich über die gesetzmäßige Abhängigkeit des Reizvorganges von der Temperatur gestellt werden müssen, können nur Thermostaten Genüge leisten.

Eine bereits bewährte Konstruktion eines auf 0,1° C konstanten Thermostaten hat *Rutgers*[1]) angegeben (Ausführung durch die Firma *D. B. Kagenaar Sr.*, Utrecht.)

Fig. 46.



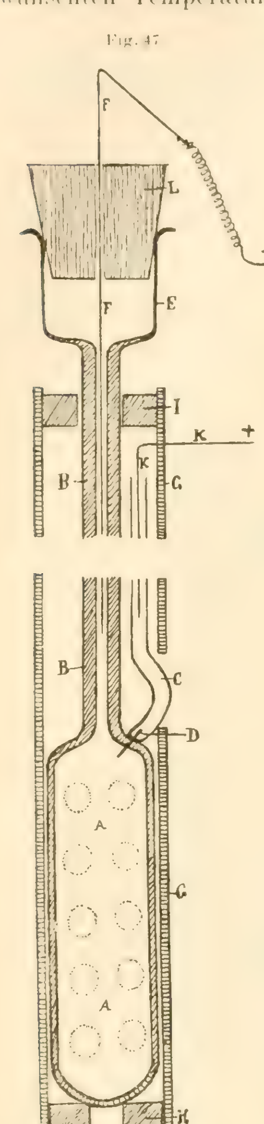
Thermostat nach *Rutgers*.

Der Apparat (Fig. 46) besteht im wesentlichen aus zwei ineinander geschachtelten Kupferkästen. Der Zwischenraum zwischen Innenkasten A

[1]) *A. A. L. Rutgers*, De invloed der Temperatuur op den Praesentatietijd bij Geotropie. Utrecht 1910, S. 45 sowie Derselbe, The influence of temp. on the geotropic presentation-time. Rec. des Trav. Bot. Néerlandais 9, S. 26 (1912). — Ferner *M. S. de Vries*, Der Einfluß der Temperatur auf den Phototropismus. Ebenda 11, S. 7 (1914).

(Dimensionen: 50 : 30 : 30 *cm*) und dem Außenkasten *B* (Dim.: 60 : 40 : 40 *cm*) ist mit Wasser gefüllt, das durch einen Thermoregulator (*R*) auf der gewünschten Temperatur und durch zwei mit einem Motor in Verbindung stehende Ruderapparate *D D* in Bewegung erhalten wird. Die Heizung erfolgt durch vier in den Bodenraum eingebaute und von Kupferröhren *(F)* umhüllte Glühlampen *(E)*. Die vorderen Wände der beiden Kästen bestehen aus Glas, die Deckel sind abhebbar, der innere natürlich erst nach Ablassen des darüber stehenden Wassers. Um dabei Wärmeverluste tunlichst einzuschränken, wird das Wasser bei *G* in einen anderen Kasten übergeführt, der mit Hilfe zweier Rollen an der Zimmerdecke gehoben und gesenkt werden kann, wodurch das Wasser in den Thermostaten zu- bzw. abfließt. Dieser Kasten ist selbst wieder gegen Wärmeverlust entsprechend geschützt. Eine von außen drehbare Achse *H* mit Zeiger *J* und Gradbogen *K* ist wasserdicht durch Außen- und Innenkasten durchgeführt und trägt die Versuchsgefäße *L*. Durch Drehen der Achse können die Versuchsobjekte von außen her in jede beliebige Reizlage gebracht werden. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe wird frische Luft durch den Versuchsraum geleitet, dessen Boden zur Erhaltung der erforderlichen Feuchtigkeit mit Wasser bedeckt ist.

Fig. 47.



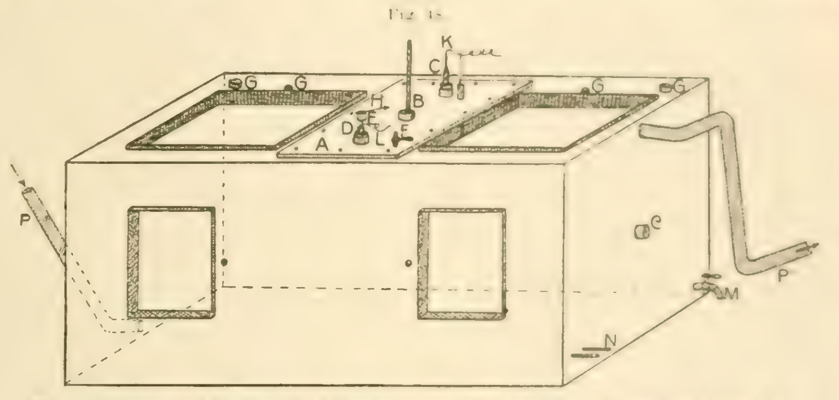
Thermoregulator nach *Rutgers*.

Der Thermoregulator (konstruiert vom Mechaniker des *van 'tHoff*schen Laboratoriums *De Groot*) besteht aus einem offenen Thermometer mit großem Quecksilberreservoir *A* (lichte Weite 2·5 *cm*, Höhe 10 *cm*) und dickwandiger Kapillare *B*. In ersteres ist ein Platindraht (bei *D*) eingeschmolzen, der mit *K* in Kontakt steht und mit einer Akkumulatorenbatterie verbunden ist (Fig. 47). Ein Platindraht *F*, welcher zu deren zweiten Pol führt, kann durch den Kork *L*, der die Erweiterung *E* verschließt, auf und ab bewegt werden und bewirkt in üblicher Weise den Kontakt bei einem der gewünschten Temperatur entsprechenden Quecksilberstand, wodurch die in denselben Stromkreis geschalteten Heizlampen in Betrieb gesetzt werden. Der ganze Apparat ist in einen Kupfermantel eingeschlossen.

Der Thermostat kann durch strömendes Wasser auch auf Temperaturen unter Zimmertemperatur erhalten werden. Mit schmelzendem Eis kann die Temperatur auf 0° C, mit einer Mischung von 20 Teilen Soda

auf 100 Teile Schnee auf genau 2° C gebracht werden ([illegible] l. c. S. 9). *Blaauw*[1]) hat (gemeinschaftlich mit Dr. *[illegible]*) eine Einrichtung getroffen, die eine Temperaturkonstanz auf 0·02° C genau zu erzielen erlaubt und somit den weitestgehenden Anforderungen gerecht wird. Die Gesamteinrichtung setzt sich zusammen aus einem Kulturkasten, dem Versuchskasten und dem Erwärmungsapparat. Der doppelwandige Kulturkasten (20 : 30 : 70 *cm*) umfaßt drei, durch Türen verschließbare Abteilungen in welche nach Bedarf je mehrere Metallplatten eingelegt werden können. Der Zwischenraum zwischen Außen- und Innenwand wird von erwärmtem Öl durchflossen. Der mit Filz umkleidete Kasten besitzt zwei Löcher zur Aufnahme von Thermometer und vier Ventilatorröhrchen; durch ein feines Röhrchen, welches durch das erwärmte Öl läuft, wird vorgewärmte Frischluft eingeleitet. Der messingene Versuchskasten, dessen Einrichtung

Fig. 48.



Versuchskasten mit den Ober- und Vorderfenstern (die zwei [illegible] eingezeichnet). *A* Deckel zum Abschluß des Ölraumes. *B* Thermometer. *C* [illegible] im Quecksilberrohre mit Kapillare. *D* Ende der Quecksilberröhre mit [illegible] *E* und Zeiger *H*. *F* Hahn zum Austritt der Luft aus dem Ölraum. [illegible] einer Achse. *K*, *L* Pole des Relaisstromes. *M* Abflußhahn für Öl. *N* [illegible] Kämmerchen. *P*, *P*[1] Zu- und Ableitungsröhren für das Öl. Nach [illegible].

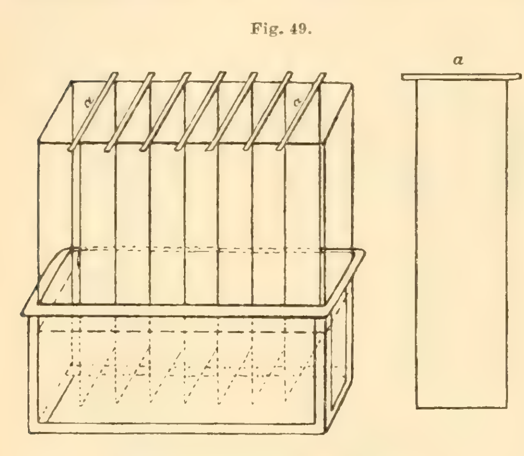
aus Fig. 48 zu ersehen ist (27 : 29 : 65 *cm*), ist gleichfalls doppelwandig und besteht aus zwei durch einen Ölraum getrennte Kammern gleicher Größe (lichte Weite: 20 : 20 : 20 *cm*). Jede Kammer enthält drei mit dickem Glas verschlossene und mit Asbest aufgedichtete Fenster, welche durch Kupferplatten verschließbar sind. Das Oberfenster dient zur eventuellen Beleuchtung, das vordere zur Beobachtung, durch das hintere Fenster, welches überdies ein Milchglas enthält, wird während der Beobachtung mit schwachem Licht einer roten Glühbirne beleuchtet. Die zum Ölraum führende Öffnung *A* zwischen den beiden Oberfenstern wird durch einen aufschraubbaren Deckel verschlossen. In den Deckel sind eingesetzt: ein *[illegible]*-Thermometer (geteilt in 0·01° C) *B*, die beiden Enden des elektrischen Thermoregulators und ein Hahn, durch den man eingeschlossene Luft ausströmen lassen kann. Durch die beiden Röhrchen *N* können Luft bzw. Gase

[1]) *A. H. Blaauw*, Licht und Wachstum. I. Zeitschr. f. Bot. 6, S. [illegible]

eingeführt werden. Die Röhren P und P^1 dienen dem Zu- bzw. Abfluß des erwärmten Öls; die Entleerung erfolgt beim Hahn M. Durch die Öffnung G in der Seitenwand kann eventuell eine horizontal drehbare Achse eingeführt werden, so daß der Kasten auch für geotropische Versuche leicht adaptiert werden kann. — Die Erwärmung geschieht durch erwärmtes Paraffin, das durch den Mantel des Kultur- und Versuchskastens zirkuliert. Die Zirkulation wird durch eine Zylinderpumpe mit Motorbetrieb und regulierbarem Widerstand bewirkt. Bezüglich der Konstruktionsdetails der Pumpe und der Temperaturregulation sei auf das Original verwiesen. Die Einrichtung gestattet eine Erwärmung von 30° C über die Zimmertemperatur.

Luftfeuchtigkeit. Die erforderliche Luftfeuchtigkeit im Versuchsraume kann nur annähernd hergestellt und erhalten werden. Besitzt die Dunkelkammer einen Steinboden (Kunststein), was jedenfalls von Vorteil ist, so genügt ein wiederholtes Besprengen des Bodens mit Wasser. Andernfalls muß durch Aufspannen von nassen Tüchern oder Aufstellen von flachen Wasserwannen für Herstellung einer größeren Feuchtigkeit gesorgt werden. *Přzibram*[1]) verwendet zu diesem Zwecke größere, mit Wasser gefüllte Tonwannen, die mit einem Drahtgestell versehen sind, in das mehrere Asbestplatten so eingehängt werden, daß sie mit ihrem unteren Teile in Wasser tauchen, wodurch eine große Transpirationsfläche gewonnen wird (Fig. 49). Bei größerer Luftfeuchtigkeit (z. B. im Gewächshause selbst) sind natürlich alle Eisenbestandteile der in Verwendung stehenden Instrumente durch sorgfältiges Einreiben mit Vaselin vor Rost zu schützen. Ist es erforderlich, die Versuchsobjekte in besonders hoher Luftfeuchtigkeit zu erhalten, so wird man sie am einfachsten und besten unter einem mit nassem Filterpapier ausgeschlagenen Rezipienten kultivieren.

Fig. 49.



Feuchtigkeitserhöher nach *Přzibram*.

II. Anzucht[2]) und Vorbehandlung des Versuchsmateriales.

Die Art der Anzucht, die während der Dauer des Experimentes herrschenden äußeren Bedingungen sowie die inneren Dispositionen des leben-

[1]) l. c. S. 186.

[2]) Ausführlicheres im Abschnitte „Methodisches zur Physiologie des Pflanzenwachstums" von *V. Vouk*. 8. S. 222 ff.

den Materials, wie Alter und Entwicklungszustand, können das Versuchsergebnis wesentlich beeinflussen, sind infolgedessen sorgfältigst zu berücksichtigen.

Zu geotropischen Untersuchungen dienen entweder intakte Pflanzen oder unter Umständen abgeschnittene Sprosse, doch ist in diesem Falle stets damit zu rechnen, daß dann die Wachstumsintensität um so eher verringert wird, je kürzer der Sproß ist, worunter auch zum mindesten die normale Reaktionsfähigkeit leidet. Das bloße Abschneiden hat im übrigen an sich auf das reizphysiologische Verhalten der Sprosse keinen ersichtlichen Einfluß; bei stärkeren Verletzungen und namentlich bei Wurzeln muß indessen mit einer vorübergehenden Schockwirkung gerechnet werden.

Sollen Keimlinge zum Studium tropistischer Reaktionen herangezogen werden, so ist ihre Kultur so zu leiten, daß man jederzeit über tadellos gerade Sprosse bzw. Wurzeln verfügt. Als allgemeine Regel gilt es — falls die Wahl freisteht — solches Material zu bevorzugen, das in seinem physiologischen Verhalten (Wachstumsverteilung, Wachstumsgeschwindigkeit usw.) möglichst genau bekannt ist. Im übrigen gilt es, sich mit den Eigenschaften des Versuchsmaterials genauestens bekannt zu machen, will man sich vor Fehlschlägen bewahren. Zu den beststudierten Versuchspflanzen gehören die Gramineen Avena, Zea, Panicum, Setaria, ferner die Leguminosen Phaseolus, Vicia segetum und Vicia Faba und schließlich einige Cruciferen, wie Helianthus, Lepidium sativum, Raphanus, Sinapis u. a. Als Wurzelmaterial empfiehlt sich Lupinus albus, Ervum, Phaseolus, Vicia Faba, Zea usw. Zu einer Versuchsserie besorge man sich stets Material von gleicher Rasse. Trotz dieser Vorsicht wird man noch immer mit ansehnlichen individuellen Differenzen zu rechnen haben, die selbst bei äußerlich gleichartigem Material nicht fehlen und die nur durch eine große Zahl von Einzelversuchen ausgeglichen werden können. Für die Variabilität im reizphysiologischen Verhalten gelten übrigens dieselben Regeln wie für die individuelle Variabilität morphologischer Merkmale (*Tröndle*[1]). Neuestens wurde daher sogar empfohlen, mit „reinen Linien" zu arbeiten.[2])

Um eine gleichmäßige Entwicklung der Keimlinge zu erzielen, müssen sie vor vorübergehendem Austrocknen geschützt werden; die Kulturgefäße sind daher regelmäßig zu bespritzen und lose mit Glasscheiben oder mit Stürzen zu bedecken. Derartige Rezipienten sollen nicht zu klein sein, damit den Sämlingen ein hinreichendes Luftvolumen zur Verfügung steht. Als Kulturgefäße eignen sich Tonschalen, Blumentöpfe oder parallelepipedische Gefäße (Zink- oder Holzkistchen, Batteriegläser u. dgl.), welche

[1]) *A. Tröndle*, Untersuchungen über die geotropische Reaktionszeit und über die Anwendung variationsstatistischer Methoden in der Reizphysiologie. Neue Denkschr. d. Schweiz. Naturf. Ges. **51.** Abh. 1 (1915).

[2]) Es wäre somit zu erwarten, daß es auch gelingen müßte, Pflanzen mit gesteigerter Sensibilität zu züchten.

den Vorteil bieten, daß sie ohne besondere Unterstützung horizontal hingelegt werden können. Als Keimbett für die Anzucht der Samen dient nasses Filtrierpapier, Sägemehl oder gesiebte Erde. Von Sägespänen eignen sich nur solche von hartem, möglichst harz- und gerbstoffarmem Holz, vorzüglich von Buche oder Pappel. (Eiche und Kiefer ist nicht zu gebrauchen.)

Von zarten Keimlingen (Lepidium, Papaver) macht man eine Dichtsaat unmittelbar in die Versuchsgefäße, welche mit gesiebter und hierauf etwas festgedrückter Erde gefüllt sind. Sind sie hinreichend entwickelt, so werden alle im Wachstum vorauseilenden oder zurückgebliebenen und alle nicht ganz geraden Exemplare mit der Schere ausgeschnitten und der Bestand bis auf wenige Individuen gelichtet. Zur Vermeidung einer phototropischen Induktion ist diese Prozedur in inaktivem Lichte oder doch wenigstens während fortgesetzten Drehens des Topfes bei schwachem Lichte durchzuführen; jedenfalls bleiben derartig vorbereitete Versuche einige Stunden dunkel gestellt, bis eventuelle Induktionen ausgeklungen sind.

Größere Samen pflegt man erst nach dem Auskeimen in die Versuchsgefäße einzusetzen (zu pikieren). Man läßt die Samen (bei Avena nach vorausgehendem Entspelzen) 12—24 Stunden in Wasser quellen und 2—3 Tage in feuchtem Sägemehl oder zwischen mehrfachen Lagen feuchten Filterpapieres im Dunkeln ankeimen. Die gleichmäßig gekeimten Samen werden nun in die Versuchsgefäße serienweise übersetzt, wobei man von vornherein auf eine bestimmte Orientierung Bedacht nimmt. Soll die tropistische Krümmung rein zum Ausdrucke kommen, so muß sie normal zur Nutationsebene, welche gleichzeitig die Symmetrieebene des Keimlings und des Samens bildet, vor sich gehen. Die Keimlinge sind infolgedessen so in Reihen zu orientieren[1], daß ihre Symmetrieebenen parallel stehen und die Induktion von der Flanke her erfolgt (Flankenstellung!), da sich sonst die tropistischen Erfolge mit den Nutationen kombinieren. Die Nutationen treten erfahrungsgemäß um so stärker hervor, je ungünstiger die Wachstumsbedingungen und je schwächer die angewandten tropistischen Reize sind[2], weshalb man für geeignete Wachstumsbedingungen (Temperatur[3], Feuchtigkeit, reine Luft!) Vorsorge zu tragen hat. Ein schwaches Circumnutieren ist natürlich unvermeidlich. Man bewahrt sich vor Täuschungen, wenn man bei der Reizung derart induziert, daß die schon bei Reizbeginn beobachtete Konkavität entgegengesetzt der zu erwartenden tropistischen Krümmung gerichtet ist.

[1]) Es ist zu beachten, daß die anfängliche Orientierung im Laufe des Wachstums wieder verloren gehen kann; solche Keimlinge sind zu entfernen oder doch nur zu benützen, wenn sie in der Minorität sind.

[2]) *Arpad v. Páal*, Math. u. naturw. Ber. aus Ungarn. **30**, S. 165 (1912).

[3]) Nach *Sperlich* (Jahrb. f. wiss. Bot. **56**, S. 159, 1915) kann das vorzeitige Auswachsen der Gramineen-„Hypokotyle“, das sich bei ihrer Kultur so häufig unangenehm bemerkbar macht, durch Keimung und Kultur bei nicht allzu hoher Temperatur (um 17° C) stets vermieden werden.

Die Anzucht erfolgt im Dunkeln oder im Lichte auf dem Klinostaten bei Rotation um vertikale Achse, wobei aber gegenseitige Beschattung der Keimlinge vermieden werden muß. Phototropische Induktionen können übrigens auch wenigstens annähernd ausgeschlossen werden, wenn die Versuchspflanzen unter einem Zylinder aus weißem Fließpapier im Lichte gezogen werden.

Gerades Wurzelmaterial zu erhalten, stößt mitunter auf besondere Schwierigkeiten: es gelingt bei größeren Samen am besten in fein gesiebten, gleichmäßig durchfeuchteten Sägespänen, weniger gut in feuchter Luft und überhaupt kaum bei Wachstum in Wasser oder Nährlösung. Die Samen sind so einzusetzen, daß das Würzelchen, dessen Lage im Samen leicht festzustellen ist, sich von vornherein in vertikaler Lage befindet. Haben die Wurzeln die zum Versuch geeignete Länge erreicht, so werden sie sorgfältig von anhaftenden Bodenpartikeln unter Vermeidung unsanfter Berührung durch Abspülen mit einem Wasserstrahl tunlichst gereinigt. Der Versuch selbst wird zweckmäßig in feuchtem Raume durchgeführt, um jederzeit eine Kontrolle ausüben zu können. Die Untersuchung des Wurzelgeotropismus verlangt einige besondere Einrichtungen. Um die Wachstums- und Krümmungsvorgänge im natürlichen Keimbett (Erde, Sand, Sägespäne), in denen die Prozesse am typischesten verlaufen, untersuchen zu können, bedient man sich des *Sachs*schen „Wurzelkastens" (Fig. 50).[1] Er stellt einen aus verzinktem Eisenblech hergestellten Behälter vor, dessen Schmalseiten zur notwendigen Durchlüftung des Bodens mit einer Anzahl Löcher versehen sind. An den Breitseiten sind nach innen zu geneigte Spiegelglasplatten eingesetzt. Die Keimlinge werden in den mit gesiebter und gleichmäßig durchfeuchteter Erde (Sand oder Sägespänen) gefüllten Kasten knapp entlang den Glaswänden pikiert, so daß die wachsenden Wurzeln sich dank ihres Geotropismus fest an diese anlegen, wodurch sie der Beobachtung und Messung zugänglich werden. An Stelle der Glaswände können bei kleinerer Dimensionierung Glimmerwände treten, welche bei entsprechender Dünne genauere Messungen zulassen. Wünscht man möglichst vertikal wachsende längere Wurzeln zu erzielen, so empfiehlt es sich, mit Hilfe eines dünnen Holzstäbchens an entsprechender Stelle Löcher in der Erde vorzubohren, um den Wurzeln alle Hindernisse aus dem Wege zu räumen.



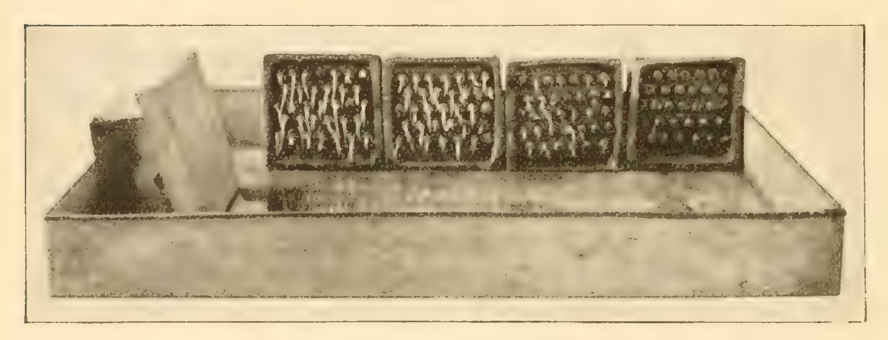
Fig. 50.

Eine Kultur der Wurzeln in Wasser, Nährlösung oder einem durchsichtigen Nährmedium ist im allgemeinen nicht zu empfehlen, da der Sauerstoffmangel bei dieser Anordnung zu Verkrümmungen der Wurzeln

[1] *J. Sachs*, Über das Wachstum der Haupt- und Nebenwurzeln. Arb. d. bot. Inst. Würzburg. I. S. 388 (1874).

Anlaß gibt. Vielfach wird es hingegen angebracht sein, die Wurzeln sich in feuchter Atmosphäre entwickeln zu lassen, indem man sie in einem geräumigeren Glaszylinder oder in einem beliebigen anderen Rezipienten kultiviert, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist und dessen Wände überdies zum Teil mit feuchtem Fließpapier ausgekleidet werden. Für kleinere Samen, speziell Lepidium bewährte sich die Kultur in Petrischalen. Die eben gekeimten Samen werden entsprechend in die Deckel der Schalen ausgelegt, welche mit einer doppelten Lage von feuchtem Filterpapier ausgekleidet sind, an dem sie durch ihren Schleim allein genügend fest haften. Die Böden der Schalen werden, um das Beschlagen des Glases zu vermeiden, mit Glyzerin ausgerieben und hierauf die Deckel so eingesetzt, daß das etwas vorstehende Filterpapier zwischen die Ränder eingeklemmt wird. Die adjustierten Schalen werden hierauf in vertikaler Lage zwischen federnde Klammern eines Gestells eingesetzt, so daß Boden

Fig. 51.



Gefäß mit Keimschalen nach *Giltay*

und Deckel fest gegeneinander gepreßt werden. Die Wurzeln entwickeln sich dann von Anfang an in der normalen Lage im feuchten Raume. [*Zielinski*[1]) S. 88; *Tröndle* (1915) l. c. S. 6.]

Ein von *Giltay*[2]) geübtes Verfahren gestattet das Wachstum der Wurzeln dauernd gut zu verfolgen und die Auswahl gleichartigen Materials bequemer zu gestalten. Er steckt die Samen nach dem Quellen zur Hälfte in feuchten Sand, so zwar, daß die Radicula auf die vom Sande abgewendete Seite zu liegen kommt und der Oberfläche des Sandes parallel liegt. Zur Anzucht dienen vierseitige prismatische Töpfe, welche nach der Beschickung mit Samen auf eine Seite aufgestellt werden. Mehrere Töpfe werden in ein größeres Gefäß mit etwas Wasser gestellt und die Kulturgefäße mit einem passenden Deckel gegen Austrocknung geschützt (Fig. 51).

[1]) *F. Zielinski*, Über die gegenseitige Abhängigkeit geotropischer Reizmomente. Zeitschr. f. Bot. **3**, S. 81 (1911).

[2]) *E. Giltay*, Betrachtungen und Versuche über Grundfragen beim Geotropismus. Zeitschr. f. Bot. **2**, S. 318 (1910).

Die Methode eignet sich jedenfalls nur für Samen ansehnlicher Größe (Faba, Phaseolus). — Endlich sei hier noch der Anzucht von Phycomyces gedacht, der ein besonders wertvolles Material für tropistische Versuche abgibt. Das Sporenmaterial wird auf festgekenetetes Schwarzbrot oder auf Brotwürfel ausgesät, die im Dampftopf oder oberflächlich in der Flamme sterilisiert werden. Die trocken gewordene Oberfläche wird vor der Impfung mit einigen Tropfen Leitungswasser befeuchtet. Die erste Generation von Sporangienträgern, welche nach 2—3 Tagen erscheint, wird mit scharfer Schere abgeschnitten oder mit der Flamme versengt; die sich neu entwickelnde, wesentlich kräftigere Generation ist in weiteren 1—2 Tagen versuchsbereit; die Sporangienträger sollen eine Länge von 3—4 *cm* besitzen und graue bis schwärzliche Sporangien tragen. Die Kultur ist in einem nicht allzufeuchten Raume durchzuführen, da der Pilz in trockenerer Luft kräftiger wird. Die meist viel zu dichte Saat wird durch Ausziehen einzelner Sporangienträger mit der Pinzette oder durch Ausbrennen mit glühendem Messer bis auf wenige der besten Exemplare dezimiert, oder man bedeckt die Kultur mit einer durchlochten Glimmerplatte, so daß nur einzelne Sporangienträger zur Entfaltung gelangen[1].

III. Adjustierung der Versuchspflanzen.

In Kulturgefäßen bewurzelte Pflanzen können so wie sie sind zu den Versuchen herangezogen werden. Ist das Herausfallen von Erde oder Sägemehl zu befürchten (bei Horizontal- oder Inverslage oder beim Zentrifugieren), so werden mittelst befeuchteter, dünner Holzstäbchen Filterpapierscheiben, welche einen Ausschnitt für die Pflanze tragen, dagegen gepreßt oder ein Gipsring zwischen Erde und Topfrand ausgegossen. Abgeschnittene Sprosse pflegt man in Sandkästen, d. h. (Zinkblechkästen), welche mit feuchtem Sand gefüllt sind, unterzubringen; der Sand wird längs einer Seitenwand angehäuft und die Sprosse nach Umhüllen der Schnittfläche mit feuchtem Filterpapier in der gewünschten Lage eingesteckt. Ein passender Deckel verhindert das Austrocknen. Zum Studium des geotropischen Verhaltens der Wurzeln[2] in feuchtem Raume werden die Samen in entsprechender Lage mit Stecknadeln auf der Unterlage (Kork, Torf) unverrückbar festgespießt oder mit Gipsbrei angekittet. Gehen die Nadeln durch die Kotyledonen oder das Endosperm, so werden die Keimlinge nicht im geringsten geschädigt. Der Same wird in feuchtes Filterpapier, das eine Öffnung für die Wurzel besitzt, eingewickelt.

Wegen der großen Empfindlichkeit der Wurzeln für Kontaktreize vermeide man sorgfältig jede Berührung. Müssen lange Wurzeln, z. B. Luftwurzeln, in bestimmter Lage fixiert werden, so darf die Befestigung

[1] Genauere Anweisungen bei *A. H. Blaauw*, l. c. S. 653 (1914). — Vgl. auch *Fr. Oltmanns*, Über pos. u. negat. Heliotropism. Flora 83, S. 1 (1897). — *[illegible]*, [illegible] Reizbewegungen bei Phycom. nitens. In.-Diss. Pegau (1910) u. a.

[2] Vgl. auch die Petrischalenmethode, S. 198.

nur in der bereits ausgewachsenen Region erfolgen. Wie neuestens gezeigt wurde, sind jedoch auch viele Keimsprosse (Avena und dikot. Keimlinge) für Kontaktreize durchaus nicht unempfindlich, weshalb auch bei ihnen eine Berührung möglichst vermieden werden soll.[1])

IV. Allgemeine Apparatur.

Wie schon *Sachs*[2]) ausführte, läßt sich die einseitige Wirkung der Schwerkraft durch langsame Rotation um horizontale Achse in eine allseits gleiche verwandeln; die auf ein derartig rotierendes orthotropes Organ ausgeübten Krümmungsimpulse heben sich gegenseitig in ihrer Wirkung auf. Eine derartige Drehvorrichtung, für welche *Sachs* die Bezeichnung Klinostat (κλίνειν = krümmen) einführte[3]), ermöglicht somit den Ausschluß der geotropischen Reaktion. Es ist indes wohl zu beachten, daß die Perzeption der Schwerkraft auch bei der Rotation auf dem Klinostaten durchaus nicht ausgeschlossen ist, wie wir denn überhaupt ein Organ auf keine Weise der Beeinflussung durch die Schwere entziehen können.

Es wird sich somit auch auf dem Klinostaten ein geotropischer Krümmungseffekt einstellen können, sobald die antagonistischen, durch die Schwerkraft bedingten Impulse von ungleicher Wirkung sind. Dieser Fall wird sich bei gleichmäßiger Rotation um horizontale Achse bei physiologisch dorsiventralen Organen einstellen müssen, außer es steht die Rotationsebene senkrecht zur Ebene, welche durch die physiologisch ungleichwertigen Flanken des Organs gelegt werden kann. Diese Ebene fällt in der Regel mit der Hauptnutationsebene[4]), falls eine solche erkennbar ist, und mit einer Symmetrieebene zusammen. Auch physiologisch radiäre Organe werden eine geotropische Krümmung auf dem Klinostaten erkennen lassen, falls dessen Rotationsachse nicht genau horizontal eingestellt ist, da sonst die Schwerkraft auf die Gegenseiten unter verschiedenen Winkeln angreift. Auf genaue Einstellung der Achse und gleichmäßige Rotation ist daher besonderes Gewicht zu legen.

Während sich die Schwerkraft unmittelbar nur in ihrer Angriffsrichtung verändern läßt, ist uns die Möglichkeit gegeben, auch die Intensität des Reizanlasses nach Belieben zu regulieren, wenn wir die Schwerkraft durch eine andere Massenwirkung, die Fliehkraft, ersetzen.

Klinostat und Zentrifuge sind daher die wichtigsten Hilfsmittel zum Studium des Geotropismus geworden und erfordern daher an dieser Stelle eine ausführlichere Darstellung.

---

[1]) *Wilschke*, Über die Verteilung der phototrop. Sensib. in Gramineenkeimlingen etc. Sitzber. der kais. Akad., Wien, math.-nat. Kl. **122**. S. 39 (1913). — *Stark*, Jahrb. wiss. Bot. **57** (1916).

[2]) *J. Sachs*, Handb. d. Experimentalphys. S. 107 (1865); Würzburger Arbeiten. N. F. II. S. 256 (1872).

[3]) *J. Sachs*, Würzb. Arb. II. 2. S. 217 (1879).

[4]) Vgl. *J. Sachs*, Handb. d. Experimentalphys. d. Pfl. S. 107 (1865).

A. Klinostaten.

Unter den zahlreichen Klinostaten, von welchen nur die wichtigsten und gebräuchlichsten Formen hier besprochen werden sollen, lassen sich nach der Art des Antriebes drei Typen unterscheiden:

1. **Pendelklinostaten.** Als Triebkraft wirkt ein Gewicht, die Regulierung besorgt (wie bei den Pendeluhren) ein schwingendes Pendel. Derartige Klinostaten, wie sie *Sachs*[1]) verwendete, arbeiten sehr exakt, die Bewegung erfolgt ruckweise; ihre Leistungsfähigkeit ist jedoch eng begrenzt, weshalb sie sich nur für leichte Keimböden eignen. Aus diesem Umstande und wegen der ziemlichen Unhandlichkeit des Instrumentes sind sie heute nicht mehr in Gebrauch.

Ein ähnliches Instrument mit großer Leistungsfähigkeit benützte *Vöchting*[2]) zur Rotation von Pflanzen von 10—15 *kg*. Das schwingende Pendel war dabei durch ein Zylinderpendel ersetzt.

Neuestens konstruierte *G. Peirce*[3]) einen Klinostaten, zu dessen Antrieb er gleichfalls ein fallendes Gewicht benützte, welches gegenüber den verschiedenen Motoren den Vorzug besitzt, eine stets gleichmäßige und konstante Kraftquelle darzustellen. Dieses aus Gußeisen- und Bleischeiben im Gesamtgewicht von etwa 215 *kg* bestehende Gewicht läuft über einen an der Zimmerdecke befestigten Flaschenzug und steht mit der Trommel eines Uhrwerkes in Verbindung. Durch ein Zahngetriebe wird die Bewegung auf die Klinostatenachsen übertragen. *Peirces* Instrument ist geeignet, vier Serien von je 10 Kugelklinostaten gleichzeitig in Betrieb zu setzen, was der ihm verliehene Name „multipler Klinostat" zum Ausdrucke bringt. Jede der Klinostatenserien ist bezüglich Rotationsgeschwindigkeit und -richtung von den anderen unabhängig.

Viel verbreiteter und kompendiöser sind die

2. **Uhrwerksklinostaten,** welche *Wiesner*[4]) (Fig. 52) in verschiedener Ausführung einführte. Da sie mit vertikaler und horizontaler Achse verwendbar sein sollen, benützte *Wiesner* als Antrieb zunächst sog. Schiffsuhren, welche in jeder Lage laufen, mit Ankerregulation und kräftigem Laufwerk, so daß nach Wahl der Feder auch größere Lasten bewegt werden können. Das Aufziehen des Uhrwerks geschieht bei ungestörtem Gang von außen mit Hilfe eines sog. Ratschenschlüssels. Zur Fixierung der Kulturgefäße dienen federnde Ringe, Schrauben u. dgl. einfache Behelfe. Auf Anbringung besonderer Zentriereinrichtung hat *Wiesner* verzichtet. Die handlichen Apparate, welche seinerzeit vorzügliche Dienste leisteten, sind für Demonstrationszwecke sehr empfehlenswert und für viele Versuche vollkommen ausreichend. Mit vertikaler Achse sind sie besonders gut verwend-

[1]) Beschreibung bei *J. Sachs*, Über Ausschließung der geotrop. und heliotrop. Krümmungen während des Wachsens. Arb. d. bot. Inst. in Würzburg. 2. H. II. S. 216 (1879); Derselbe, Vorl. über Pflanzenphys. 1. Aufl. S. 836 (1882) und Ges. Abhandl. über Pflanzenphys. 2. S. 993 (1893).

[2]) *H. Vöchting*, Die Bewegungen der Blüten und Früchte. S. 27 (1882).

[3]) *G. Peirce*, Ein multipler Klinostat. Jahrb. f. wiss. Bot. **56**. S. 330 (1915).

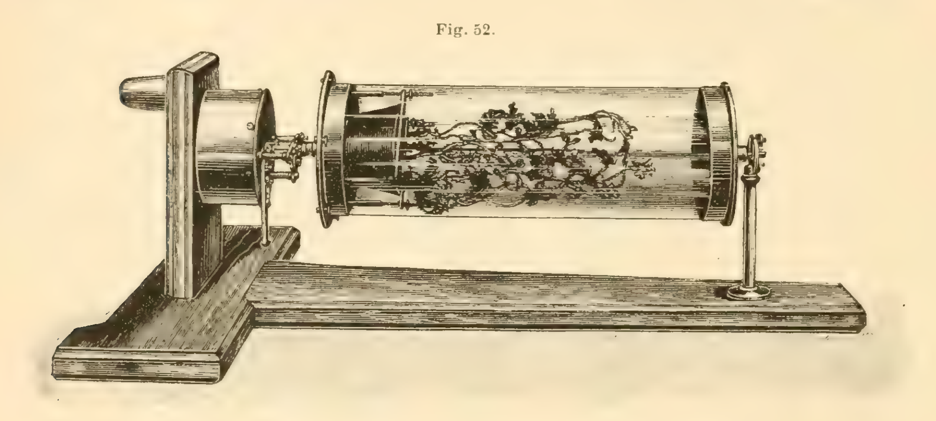
[4]) *J. Wiesner*, Die heliotrop. Erscheinungen im Pflanzenreiche. Denkschr. d. kais. Akad., Wien, math.-nat. Kl. **39**. S. 195 (1879); Derselbe, Elemente der wiss. Bot. 1. 5. Aufl. S. 333 (1906).

bar und auch imstande, größere Lasten zu tragen. *Wiesner*[1]) ließ einen derartigen Klinostaten (konstruiert von Univ.-Mechaniker *Castagna* in Wien) bauen, welcher bei exakter Einstellung mit Stellschrauben durch Verwendung von Kugellagern imstande ist, eine Last von über 70 *kg* zu rotieren.

Der größten Verbreitung unter den Uhrenklinostaten erfreut sich das *Pfeffer*sche Modell[2]) (Konstr.: *Albrecht* in Tübingen), das in mehreren Größen ausgeführt wird (Fig. 53). Die Regulierung erfolgt hier mittelst Flügel, wodurch im Gegensatz zu den Pendel- und Ankeruhren ein durchaus stoßfreier Gang erzielt wird. Da diese Art der Regulierung gegen einseitiges Übergewicht sehr empfindlich ist, ist eine besondere Zentriervorrichtung angebracht.[3])

Das Triebwerk samt Regulationseinrichtung ist auf der Innenseite des Deckels *b* eines schweren Kastens *h* eingebaut und von einem Schutzgehäuse *a* umgeben. Auf der Außenseite des Deckels stehen 2, beim größeren

Fig. 52.



Klinostat nach *Wiesner*

Modell 3 Zapfen vor, an welche die Rotationsachse *e* mittelst des Universalgelenkes *f* befestigt werden kann. Die Achse ruht ihrerseits auf den Friktionsrollen *o* des Stativs *d* und trägt einen Topfhalter *g*, welcher wie in der Fig. 53 in der Richtung der Achse oder normal zu ihr befestigt werden kann. Sollen Keimpflanzen (Wurzeln) im feuchten Raum rotieren, so verwendet man eine längere Achse *m* (Fig. 53 *B*), welche einen zentral durchbohrten Kork *l* mit den Versuchsobjekten und ein mit den Korken *k* befestigtes zylindrisches Glasgehäuse aufnimmt; in den Zylinder wird etwas Wasser gefüllt, das beim Rotieren die Glaswände benetzt, so daß die Objekte dauernd sich im feuchten Raum befinden und doch dabei ein Beschlagen der Glaswand verhindert wird. (Will man größere Objekte im

---

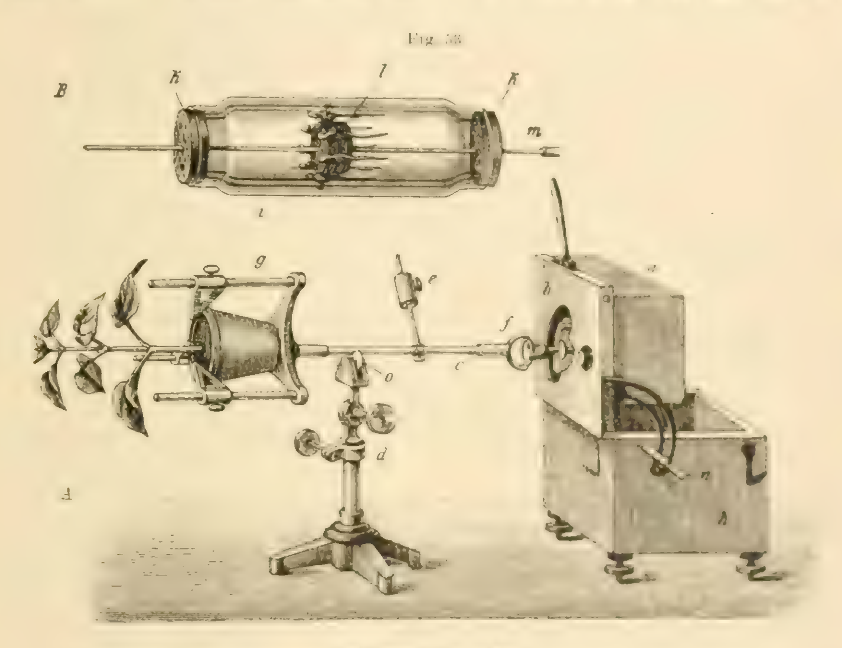
[1]) Kurze Beschreibung bei *K. Linsbauer*, Deutsche Mechanikerztg. S. 33 (1904).

[2]) *W. Pfeffer*, Handb. der Pflanzenphys. 2. S. 305 (1881); 2. Aufl. S. 571 (1904); Derselbe, Bezugsquelle und Preis einiger Apparate, Bot. Ztg. 45. S. 27 (1887).

[3]) Über „Ansatzstücke zum *Pfeffer*schen Klinostaten" siehe S. 212 u. 215.

dunstgesättigten Raume rotieren lassen, so möchte ich jedoch empfehlen dieselben innerhalb eines Glas- oder Zinksturzes rotieren zu lassen, der fix aufgestellt ist etwa so wie beim *Piccard*schen Apparat. (Vgl. Fig. 72.) Namentlich bei Inanspruchnahme des Klinostaten durch größere Gewichte muß für eine sorgfältige Äquilibrierung der Last gesorgt werden. Hierzu wird die Achse durch Lüften einer Klemmschraube, welche die Rotationsachse mit dem Zapfen verbindet, frei gemacht und das Laufgewicht *e* derart verschoben, daß bei der Drehung der Achse *c* in jeder Lage Gleichgewicht besteht. Die Regulierflügel sind verstellbar oder können ganz entfernt werden, überdies kann die Spiralfeder auf der Achse des

Fig. 53.



Klinostat nach *Pfeffer*.

Flügelregulators mehr oder weniger gespannt werden. Dadurch sowie durch Verbindung der Rotationsachse mit dem geeigneten Zapfen läßt sich jede Umlaufszeit zwischen 2 und 70 Minuten, bei dem Apparat mit 5 Zapfen zwischen 2 Minuten und 8 Stunden herstellen. Arbeitet man ohne Regulator und mit der schnellsten Achse, so läßt sich eine Umlaufszeit von etwa 1 Sekunde erreichen[1], doch muß dann der Apparat alle 3—5 Minuten aufgezogen werden.

Durch Zurückschlagen des Kastendeckels *b* gelangen die Zapfen in vertikale Lage. Die Versuchsobjekte werden in diesem Falle auf einer Platte rotiert, welche durch ein Ansatzstück mit den Zapfen fix verbunden

[1] *H. Fitting*, Untersuchungen über den geotropischen Reizvorgang. Jahrb. f. wiss. Bot. **41**. S. 297 (1905).

wird. Durch Neigen des Deckels und Fixierung mit Klemmschrauben an den seitlich angebrachten Führungsschienen kann der Achse jede Neigung gegeben werden; natürlich müssen dabei die Friktionsrollen entsprechend verstellt werden.

Der *Heele*sche Klinostat[1], welchen *Schwendener*[2] benützte, ist dem *Pfeffer*schen Instrumente im wesentlichen nachgebildet, aber in stärkeren Dimensionen gehalten.[3]

3. **Motorklinostaten.** Heute werden die Uhrwerkklinostaten bereits vielfach durch Apparate mit Motorantrieb ersetzt. Dort, wo schwerere Lasten zu bewältigen sind oder die Rotation durch Monate hindurch fortgesetzt werden soll, wird man ihnen unbedingt den Vorzug geben müssen. Aber auch sonst bieten sie gegenüber den Uhrwerkklinostaten manche Vorzüge: so können sie durch bloße Auswechslung von Transmissionsscheiben auf jede beliebige Tourenzahl gebracht und auch als Zentrifugen benützt werden und bedürfen nur geringer Wartung und kaum einer Reparatur.

Ob zum Antrieb Wasserturbinen, Gas-, Öl- oder Elektromotoren benützt werden, ist im Prinzipe natürlich gleichgültig. Steht elektrische Leitung zu Gebote, so wird man letzterer den Vorzug geben. Gas- und Ölmotoren sind dagegen nicht zu empfehlen, da sie auch bei bester Ventilation die Luft des Versuchsraumes empfindlich verschlechtern.

Da die üblichen Motoren zumeist eine viel zu hohe Tourenzahl besitzen, muß dem Klinostaten zur Herabsetzung der Rotationsgeschwindigkeit stets ein Vorgelege vorgeschaltet werden, dessen Ausführung besondere Sorgfalt erheischt, soll eine gleichmäßige Drehung gewährleistet sein.

Von den verschiedenen Motorklinostaten sollen hier wieder nur einige Typen vorgeführt werden, um eine für die speziellen Zwecke erforderliche Auswahl zu ermöglichen.

Ein universell verwendbares Instrument stellt *Wiesners* Universalklinostat[4] (konstruiert von *L. Castagna*, Wien) dar. Der Antrieb erfolgt durch einen Gleichstrommotor von 1/4 PS mit Anlaßrheostat. Den konstruktiv wertvollsten Teil bildet die Übersetzung, welche äußerst kompendiös und handlich ausgefallen ist. Vom Motor führt eine Transmission zur Schnurscheibe *S S* der Übersetzung. Ihre Achse *a* trägt eine Schraube ohne Ende *J*, welche in ein Zahnrad *A* eingreift. Eine weitere doppelte Übersetzung *B* und *C* setzt die Tourenzahl auf das gewünschte Maß herab; die Achse 3 (Fig. 54) dreht sich einmal in der Stunde, wenn der Motor 600 Touren in der Minute macht. An der beiderseits verlängerten Achse —

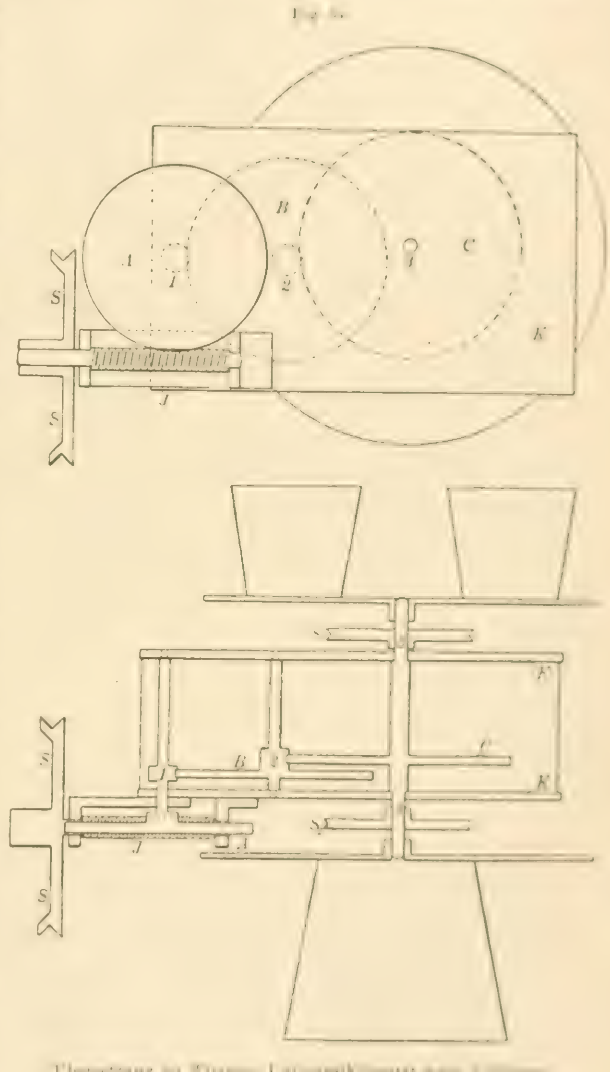
[1]) *H. Heele*, Großer Klinostat. Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **5.** S. 122 (1885).

[2]) *S. Schwendener* u. *G. Krabbe*, Über die Orientierungstorsionen der Blätter und Blüten. Abh. d. kgl. Akad. Berlin. S. 70 (1892); abgedruckt in *S. Schwendener*, Ges. Bot. Mittlg. **2.** S. 326 (1898).

[3]) Über andere Klinostaten (von *Wortmann, Horace Darwin, Detmer, Hansen, Ganong* u. a.) siehe *Ph. van Harreveld*, Die Unzulänglichkeit der heutigen Klinostaten für reizphysiolog. Untersuchungen. Rec. des trav. bot. Néerlandais. **3.** S. 173 (1907).

[4]) *K. Linsbauer*, Universalklinostat mit elektrischem Betrieb. Deutsche Mech.-Ztg. S. 33 (1904).

bei einem neueren Modell sind auch die Achsen 1 und 2 nach einer Seite verlängert —, sind die „Topfscheiben" zu befestigen, welche die Versuchspflanzen tragen; überdies können Transmissionsscheiben (S, S) aufgesetzt werden, welche zur Anschaltung weiterer Klinostaten dienen. Übersetzung und Klinostaten, deren Bau aus Fig. 54 zu entnehmen ist, können in horizontaler oder vertikaler Lage verwendet werden; besondere Topfhälter gestatten eine Befestigung der Pflanzen parallel und normal zur Rotationsachse.



Einer der Vorzüge des Apparates besteht in der Unabhängigkeit seiner Teile voneinander und in der Leichtigkeit, mit der eine ganze Anzahl von Ersatzklinostaten (und auch Zentrifugen) an denselben Motor angeschlossen werden können, so daß gleichzeitig die verschiedenartigsten Rotationsversuche durchführbar sind. Durch die Möglichkeit, Motor und Übersetzung isoliert von den Drehscheiben zu montieren, werden die durch den Gang des Motors bedingten Erschütterungen nur in sehr abgeschwächter Weise auf die Klinostaten übertragen. Auf eine besondere Äquilibrierung wurde mit Rücksicht auf die große Leistungsfähigkeit des Motors verzichtet. Bei Anwendung mehrerer Ansatzklinostaten muß auf Erhaltung der Spannung der Transmissionsriemen sorgfältig geachtet werden, um ein Gleiten der Riemen zu verhüten.

Einen ähnlichen Klinostaten mit demselben Vorgelege und gleichen Topfscheiben haben *Figdor* und *Portheim*[1]) (Biol. Versuchsanstalt in Wien) gebaut. Die Drehscheiben sind hier durch Klammern in jeder beliebigen Stellung auf einer kräftigen Welle fixierbar, welche auf zwei in den betonierten Boden des Gewächshauses eingelassenen Ständern ruht, wodurch ein Schwingen der Versuchspflanzen tunlichst verhindert wird. Diesem Vorteil steht allerdings der Nachteil gegenüber, daß der Klinostat an einen fixen Standort gebunden ist.

Wesentlich massiver gebaute Klinostaten von einer nur selten benötigten Tragfähigkeit sind die von *J. W. Moll*[2]) (Gewicht ohne Elektromotor 200 *kg*!) und *R. Goldschmidt* konstruierten Apparate.[3]) Letzterer stand bei den Versuchen von *J. Massart* durch 32 Monate in einem Gewächshause in ununterbrochener Verwendung und rotierte dabei Wochen lang Lasten von über 60 *kg* bei horizontaler Lagerung der Achse. Ein Nachteil, dessen Tragweite *Massart* allerdings nicht ermessen konnte, bestand in der Verwendung eines mit einer Petroleumlampe betriebenen Heißluftmotors als Antrieb, welcher jedenfalls zur Verschlechterung der Luft beitrug.[4])

Ein zweckmäßiger und leistungsfähiger Klinostat mit elektromotorischem Antrieb wurde nach *Pfeffers* Angaben von *H. Heder* in Leipzig konstruiert.[5]) Der in Fig. 66 wiedergegebene Apparat besteht aus einem 1/40 HP-*Siemens-Schuckert*-Motor mit Widerstandslampe und einer Übersetzung, die aus zwei Schnecken- und mehreren Zahnrädern gebildet wird. Eine Transmissionsschnur, welche durch ein Rad in Spannung erhalten wird, überträgt die Bewegung auf die Klinostatenachse. Sämtliche Bestandteile sind auf einem Grundbrette montiert. Eine Schnurscheibe gestattet einen weiteren Rotationsapparat einzuschalten. Einseitiges Übergewicht ist mit Hilfe eines Laufgewichtes auszubalanzieren. Durch Verwendung von Schnurscheiben verschiedenen Durchmessers sowie durch Variieren des Widerstandes läßt sich die Umdrehungsgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen regulieren.[6]) Die Befestigung der Versuchspflanzen erfolgt in verschieden großen Ringen, die auf ihrer Innenseite drei zapfenförmige Ansätze tragen; Blumentöpfe müssen mit Bindfaden unbeweglich festgebunden werden, kleine Tongefäße und Glaszylinder werden mit Korken festgeklemmt, bei schwereren Gefäßen müssen die Korke, um das Rutschen zu vermeiden, an die Gefäßwand angekittet werden (*Sperlich* l. c. S. 512).

---

[1]) Abbildung und kurze Beschreibung bei *H. Przibram*, Die biologische Versuchsanstalt in Wien. Z. f. biol. Technik u. Methodik. S. 259 (1910).

[2]) Beschrieben von *Ph. van Harreveld* l. c. Sep.-Abdr. S. 20 (1907).

[3]) *R. Goldschmidt*, Bull. de la soc. roy. des sc. médic. et natur. de Bruxelles. 1905. Zit. nach *J. Massart*, Notes de Technique. Ebendort. T. XIV. Fasc. 2 (1905).

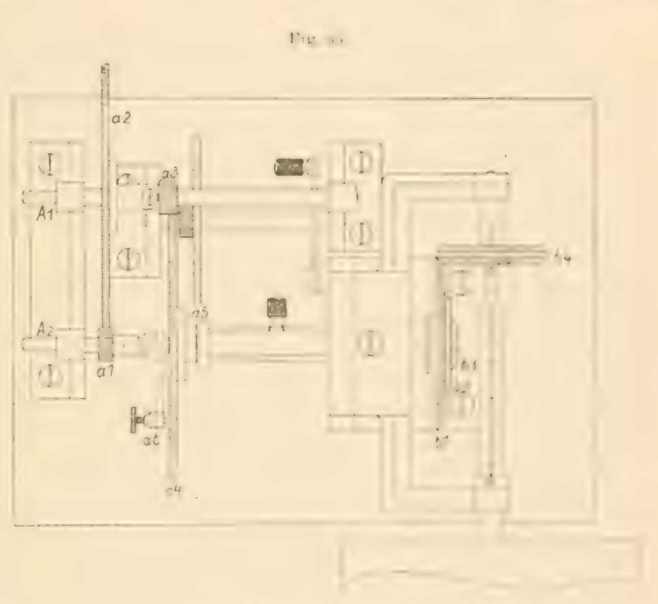
[4]) Von anderen Konstruktionen sei noch erwähnt eine ganze Batterie miteinander verkoppelter Klinostaten, welche *A. Maillefer* (konstruiert von *Bigler*, Lausanne) verwendete. Etude sur la réaction géotropique. Bull. de la Soc. Vaudoise des sc. nat. **46**. S. 235 (1910).

[5]) Beschreibung und Abbildung bei *A. Sperlich*, Über Krümmungsursachen bei Keimstengeln etc. Jahrb. f. wiss. Bot. **50**. S. 509 (1912).

[6]) *Sperlich* (1912, S. 513) beschreibt überdies einen *Pfeffer*schen Universalrotationsapparat, der von vornherein vier verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten ermöglicht, indem ähnlich wie beim *Wiesner*schen Universalklinostaten an die abwechselnd nach links und rechts vorragenden Achsen der Zahnräder, welche die Übersetzung besorgen, die Transmissionsräder aufgesteckt werden können.

Ich benütze für eigene Zwecke derzeit ein Instrument, welches vielfach anwendbar, mehrere Apparate zu ersetzen geeignet ist, wie es für Institute, die nur über bescheidene Mittel verfügen, immer wünschenswert ist; es ist als Kymographion zu den verschiedensten automatischen Registrierungen, als Klinostat und auch als Zentrifuge verwendbar (Fig. 55). Der Apparat wurde unter Berücksichtigung meiner speziellen Bedürfnisse und Angaben vom Mechaniker *Rotschek* des hiesigen physiologischen Institutes konstruiert. Der Antrieb erfolgt durch einen *Siemens & Halske*-Motor von $^1/_{50}$ HP, dessen Tourenzahl durch einen Widerstand und Schwungkugelregulator, welcher außerordentlich zuverlässig arbeitet, stufenweise bis auf die Hälfte herabgesetzt werden kann. Zur Übersetzung auf langsamen Gang sind zwei Schneckenräder vorhanden, welche die Tourenzahl im Verhältnis 1 : 60 bis 1 : 3600 ermäßigen. Um Erschütterungen tunlichst einzuschränken, ist der Motorantrieb vom Kymographion und dessen Übersetzungen getrennt; die Übertragung der Bewegung erfolgt mittelst Kette und Kettenrädern, wodurch ein Gleiten und allfälliges Leergehen, wie es bei Riemenübertragung zu beobachten ist, absolut verhindert wird. In Verbindung mit dem Kymographion selbst steht eine Zahnradübersetzung: zwei Wellen A_1 und A_2 tragen eine Anzahl gegeneinander verschiebbare Zahnräder, wodurch in einfacher Weise eine verschiedene Kuppelung erzielbar ist, die eine weitere Regulation der Umdrehungsgeschwindigkeit ermöglicht. Durch ein konisches Stufenrad wird schließlich die Bewegung auf die eigentliche Kymographionachse übertragen. Durch die aus der Figur ersichtliche Konstruktion kann die Bewegung auch an dieser Stelle neuerlich innerhalb gewisser Grenzen verändert werden und nach Bedarf nach rechts oder nach links herum erfolgen. Das ganze Kymographion, das als einfaches oder als Schleifenkymographion verwendbar ist, kann ohne Unterbrechung des Ganges bis zur Horizontalen geneigt und in jeder

Fig. 55.



Zahnradübersetzung zu Kymographion und Klinostat.

Lage fixiert werden. Die erzielbare Papiergeschwindigkeit schwankt zwischen 600 *mm* bis 0·015 *mm* in der Sekunde. Die ganze Papierschleife besitzt eine maximale Länge von 2½ *m*. Durch Einsetzen eines Topfhalters an Stelle der Kymographiontrommel wird der Apparat zum Klinostaten oder zu einer Zentrifuge mit mäßiger Drehungsgeschwindigkeit. Da der Achse die Dimensionen des Zapfens des *Pfeffer*schen Klinostaten gegeben wurden, lassen sich die Ansatzstücke hierfür ohneweiters verwenden. Von einer Ausbalancierung der Töpfe wurde zunächst abgesehen, da bei der Kraft des Motors und infolge der zwangläufigen Kuppelung des Räderwerks eine hinreichende Gleichförmigkeit der Rotation erzielt werden konnte; im Bedarfsfalle ist die Achse mit Universalgelenk und Laufgewicht des *Pfeffer*schen Klinostaten anzuschalten.

4. ***Harrevelds* Klinostat und Klinostatenprüfung.** *Harreveld* [1] hat gegen alle Modelle der in Gebrauch stehenden Klinostaten den begründeten Einwand erhoben, daß sie bei Rotation um eine horizontale Achse unter der Einwirkung exzentrischer Belastung eine periodische Ungleichmäßigkeit im Gange aufweisen, wobei sich schon Exzentrizitäten geltend machen, die mit der üblichen Zentriervorrichtung überhaupt nicht aufzufinden sind und daher auf diesem Wege nicht kompensiert werden können. Diese periodische Ungleichmäßigkeit kann, so geringfügig sie an sich erscheint, das Versuchsergebnis beeinflussen, insoferne als die geotropischen Reizimpulse bei einer vollen Umdrehung sich nicht mehr vollständig kompensieren, so daß durch Summation der nichtkompensierten Reizmomente eine Geoperzeption zustande kommen kann. Die periodische Ungleichheit erreicht die geringsten Beträge bei den Pendelklinostaten, die aber wegen ihrer geringen Tragkraft nur begrenzte Anwendung finden können; sie ist am größten bei den Instrumenten mit Flügelregulation *(Pfeffer, Wortmann)* und läßt sich hier auch durch die sorgfältigste Zentrierung nicht genügend beseitigen, zumal ein ungleicher Wasserverlust während des Versuches und dgl. schon hinreicht, um die anfängliche Zentrierung wieder illusorisch zu machen. Auch die Motorklinostaten sind von diesem Übelstande nicht ganz frei; selbst die Rotation eines kräftigen Motors wird von einem Übergewicht beeinflußt. *Harreveld* hat auf Grund der gesammelten Erfahrungen einen besonderen Klinostaten konstruiert, bei welchem ein vollkommen gleichmäßiger Gang selbst bei geringer Exzentrizität der zu bewegenden Last sichergestellt ist. Er ist für gewöhnliche und intermittierende Rotation eingerichtet. Sein Bau beruht auf folgenden Prinzipien: „Die Triebkraft kann die Umdrehungsachse nur jede Sekunde oder jede n^te^ Sekunde um einen bestimmten Bogenteil weiter drehen. Die Umdrehungsachse wird bei dieser ruckweisen Bewegung jedesmal von einem Gesperre eingehalten, so daß der Spielraum im Eingriff der Zähne keinen ungünstigen Einfluß haben kann. Die Drehung wird reguliert von einem Pendeluhrwerk.

[1]) *Ph. van Harreveld,* Die Unzulänglichkeit der heutigen Klinostaten für reizphys. Untersuchungen. Rec. des Trav. Bot. Néerlandais. 3. S. 173 (1907).

das jede n^te^ Sekunde das Gesperre elektromagnetisch freistellt. Diese Regulierung ist also völlig unabhängig von der Triebkraft und von der Belastung."

Die hohen Anschaffungskosten eines so kompliziert gebauten Präzisionsapparates, von dem Fig. 56 eine Vorstellung geben soll, werden trotz seiner unzweifelhaften Vorzüge seine weitere Anwendung wohl verhindern. Da es hier zu weit führen würde, Konstruktion und Handhabung darzulegen, verweise ich auf die umfangreiche Originalbeschreibung.[1])

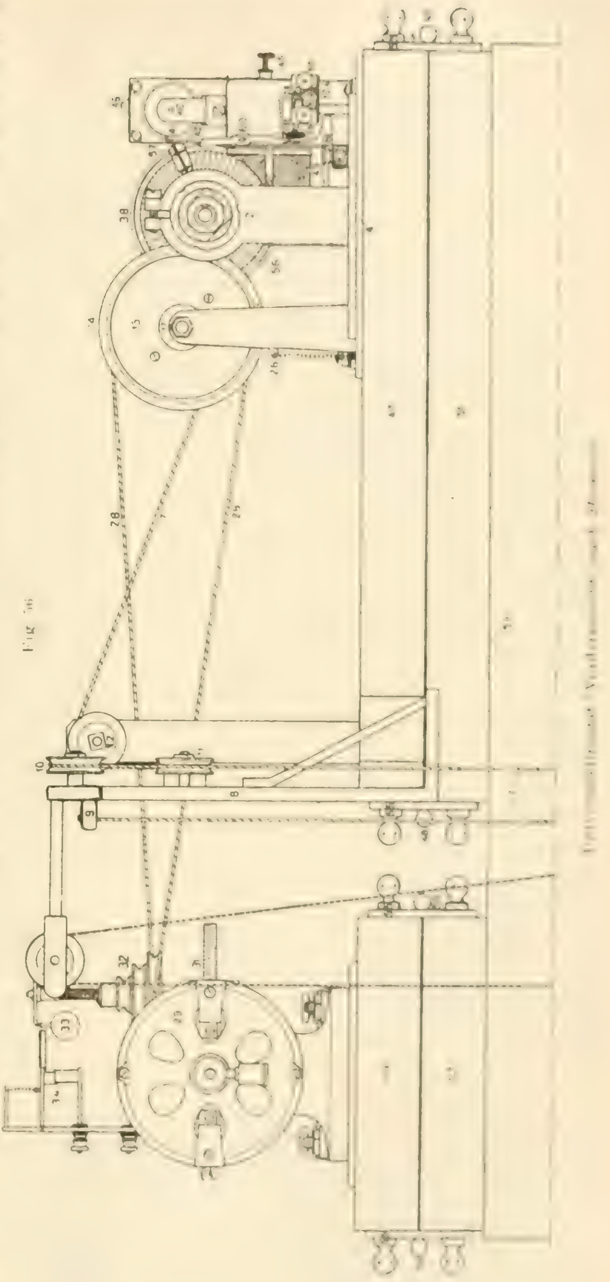


Fig. 56.

Trotz der *Harreveld*schen Bedenken sind nach wie vor die üblichen Klinostatenmodelle, namentlich der *Pfeffer*sche Klinostat und Motorklinostaten, zur Untersuchung geotropischer Probleme, und wie sich zeigt mit Erfolg, verwendet worden, ein Beweis, daß die von *Harreveld* gerügten Fehler in der Regel nicht so weit zur Geltung kommen, daß sie das Versuchsergebnis merklich beeinflussen, womit na-

[1]) *Ph. van Harreveld*, Ein Universalklinostat. Rec. des Trav. bot. Néerlandais 9, S. 170 (1912).

türlich nicht gesagt sein soll, daß sie unter Umständen zu Fehlresultaten führen können.[1])

Immerhin wäre es jedoch angezeigt, sich vor einem Versuche von dem Gange des benützten Instrumentes zu überzeugen, um ein Urteil über Art und Größe des Fehlers zu gewinnen, mit dem gerechnet werden muß. Es sollen daher hier in Kürze die von *Harreveld* ausgearbeiteten Methoden dargestellt werden, welche die Größe der periodischen Ungleichmäßigkeit im Gang der Klinostaten zu ermitteln erlauben.

Zur ersten Orientierung genügt es, an der Peripherie der Klinostatenscheibe entsprechend jedem Quadranten ein Signal anzubringen und mit einer Sekundenuhr die Zeit zu bestimmen, in welcher jedes Signal eine fixe Marke passiert.

Harreveld benützte als bequemes Hilfsmittel zwei Chronographen (Stopuhren), welche $^1/_4$ oder $^1/_5$ Sekunden anzeigten und abwechselnd in Gang gesetzt wurden. Auf die Klinostatenachse wurde eine Kupferscheibe aufgesetzt, in welche 50 spitze Zähne in gleichen Entfernungen eingefräst waren. Bei der Umdrehung berührten sie der Reihe nach eine dünne Uhrfeder; hierdurch wurde der Strom eines *Leclanché*-Elementes vorübergehend geschlossen und der Anker eines Elektromagneten angezogen, der mit einem Schreibhebel in Verbindung stand und eine Marke auf der rotierenden Trommel eines Kymographions aufzeichnete. *Harreveld* verwarf aber diese Registriermethode und bestimmte die Intervalle mittelst beider Chronographen. Bei jedem fünften Kontakt wurde auf die Remontoirkrone der beiden Stopuhren gedrückt, das beendigte Intervall notiert und die erste Uhr (durch einen erneuten Druck) wieder auf Null gestellt. Durch jedesmaligen Druck wurde somit die eine der beiden Uhren in Gang gesetzt, die zweite arretiert. (Einfache Chronographenmethode.) Es ist zu beachten, daß mit den Messungen nicht sofort bei Ingangsetzung der Klinostaten begonnen werden darf, da diese erst nach Verlauf einiger Zeit mit maximaler Tourenzahl laufen.

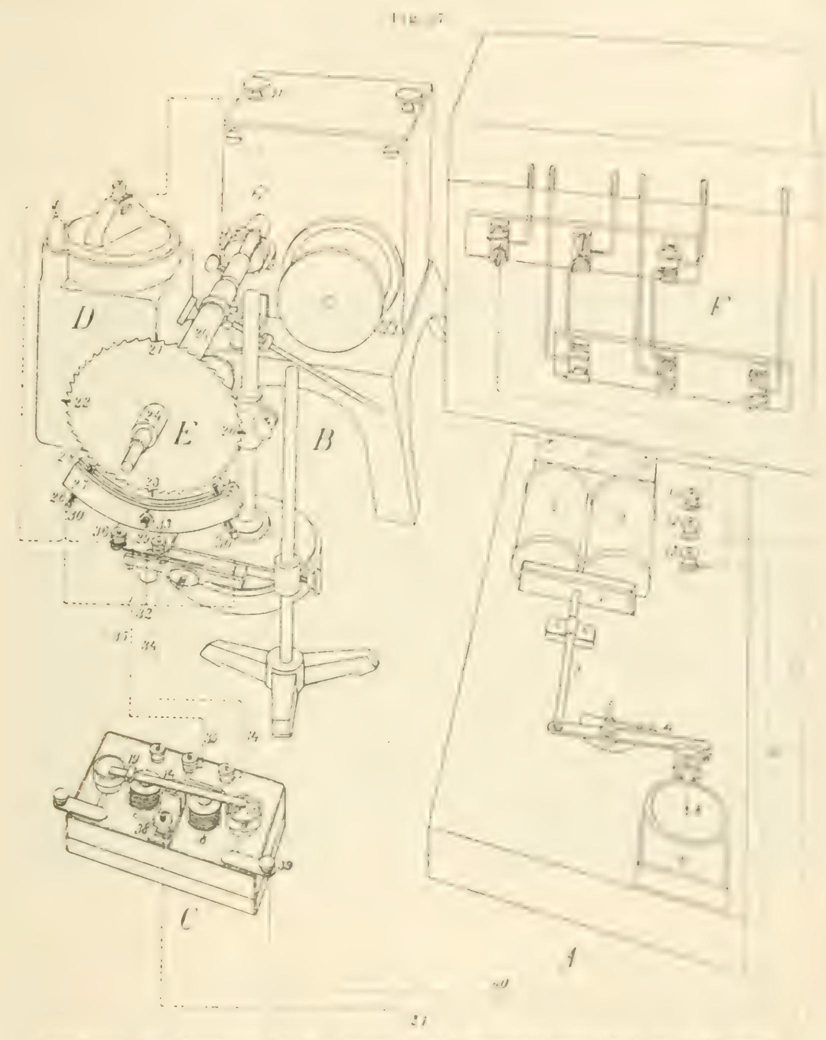
Eine noch größere Genauigkeit erzielte *Harreveld* mit der automatischen Chronographenmethode. Die erforderliche Einrichtung in Verbindung mit einem *Wortmann*schen Klinostaten ist in Fig. 57 wiedergegeben. Die Zeitmarkierung erfolgt auf elektromagnetischem Wege.

Der auf dem Eisenblock 10 festgeschraubte Magnet 2 zieht bei Stromschluß den Anker 1 an, welcher mit der Stange 3 und dem um die Achse 5 drehbaren Hebel 4 in Verbindung steht. Hierbei drückt dieser mit einem Gummistück 6 gegen die Remontoirkrone der Stopuhr 8, welche sich gegen den Holzblock 9 stützt. Der erforderliche kräftige Strom wird durch die Akkumulatorenbatterie *F* geliefert. Der Stromkreis wird durch den rotierenden Klinostaten mittelst eines Relais *(C)* geschlossen. Es besteht aus einer Wippe 14, welche auf einem Ende eine Platinspitze 15, am anderen Ende ein verschiebbares Kupferstück 19 als Gegenstück trägt. Bei Stromschluß wird durch den Elektromagnet 18 die Platinspitze in die Quecksilberwanne 17 gesenkt, wodurch der Stromkreis 37—40, in welchen der Chronograph geschaltet ist, geschlossen wird. Wird der den Magnet 18 des Relais umfließende Strom unterbrochen, so kippt die Wage durch

[1]) Vgl. das krit. Ref. von *H. Fitting* in Bot. Ztg. **65**. II. Abt. S. 298 (1907).

das Übergewicht 19 nach der Gegenseite. Dieser Relaisstrom [illegible] kommt vom *Leclanché*-Element *D* und wird vom Klinostaten *E* bei jeder Viertel[illegible] der Achse zweimal geschlossen.

Fig. 57.

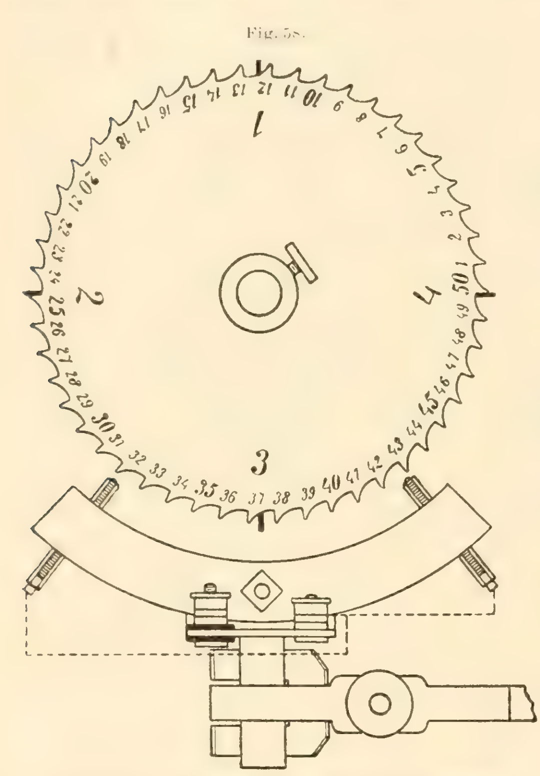


Anordnung der Apparatur für die automatische [illegible]
A Chronograph mit elektromagnetischer [illegible], *B* [illegible], *C* [illegible]
D *Leclanché*-Element, *E* Zahnscheibe, *F* [illegible]
Nach [illegible]

Dieser Stromschluß wird erzielt durch die Zahnscheibe *E*, [illegible] richtung auch Fig. 58 verglichen werden möge. Sie trägt [illegible] lange Platinspitzen (20—23), welche etwas über die Höhe der Zähne [illegible] der Scheibe *E*, welche auf der Rotationsachse 24 montiert ist, sind zwei mit Quecksilber gefüllte Glasröhrchen postiert (25, 26). Sie sind mit den [illegible] 27 und 28 derart fixiert, daß sie in die Richtung eines [illegible]

gegenseitigen Abstand von 77° besitzen. Die untere Öffnung der Gläschen ist durch einen Kork (30) verschlossen, durch welchen ein Silberdraht geführt ist; durch Heben und Senken des Korks läßt sich das Niveau der Quecksilberkuppen etwas über die Mündung der Röhrchen vorschieben, so daß die vier Platinspitzen bei der Rotation durch die Quecksilbertropfen streichen und dabei einen vorübergehenden Schluß des Relaisstromes herstellen, wie aus der Fig. 58 ohne weiteres ersichtlich ist. Ist die Platinspitze bei der weiteren Drehung um 77° vorgerückt, so wird der Strom erneut geschlossen, wodurch die Wippe abermals gekippt und der Chronograph durch den erneuten Druck auf seine Krone gehemmt wird. Jetzt wird die Stellung des Sekundenzeigers notiert; ein Druck mit der Hand läßt den Zeiger auf Null zurückspringen. Ist bei schneller Rotation die Zeit zu kurz, um den Chronographen abzulesen und den Zeiger auf Null zu stellen, so kann ein drittes Quecksilberröhrchen links neben 26 postiert werden. Durch den hier erfolgenden erneuten Stromschluß wird dann das Zurückspringen des Chronographenzeigers auf Null automatisch besorgt.

Fig. 58.



Zahnscheibe mit Kontaktvorrichtung nach *Harreveld*.

5. Klinostaten für besondere Zwecke.

a) Eine Rotation unter Wasser läßt sich leicht mit Hilfe der meisten Klinostaten improvisieren, indem man auf der Rotationsachse eine Transmissionsscheibe befestigt und mittelst Transmissionsriemens (am besten eines Kautschukbandes) eine unter Wasser befindliche Welle in Bewegung setzt. Die Lager können einfach nach dem Vorgange von *Richter*[1]) durch gekreuzte Glasstäbe ersetzt werden, wenn dafür Sorge getragen wird, daß die Welle durch Gewichte gegen die Lager gepreßt wird, was *Richter* durch zwei Kieselsteine erreichte, welche an 2 auf der Welle gleitenden Schlingen angebracht waren.

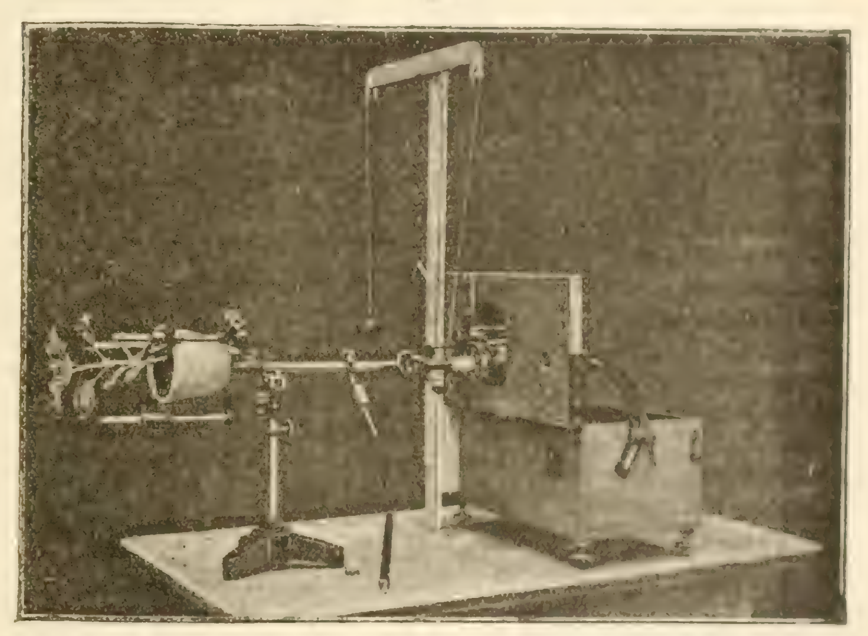
b) Intermittierender Klinostat. Er ist dazu bestimmt, das Versuchsobjekt intermittierend geotropisch zu reizen. Einen für die meisten Zwecke vorzüglich geeigneten Apparat verdanken wir *Fitting* (Konstruktion von *Albrecht* in Tübingen).[2]) Das handliche, auf den *Pfeffer*schen Klinostaten leicht adjustierbare Instrument sei wegen der vielfachen Verwendung, das es bereits gefunden hat, ausführlicher beschrieben.

[1]) *J. Richter*, Über Reaktionen der Characeen auf äußere Reize. Flora. 78. S. 409 (1894).

[2]) *Fitting* l. c. S. 233 (1905).

Es besteht aus einer Achse *A*, welche auf den Zapfen *Z* des Klinostaten aufgesetzt wird und somit eine Verlängerung der Klinostatenachse darstellt. Sie läuft frei innerhalb der Hülse *H*, auf deren Ende eine Welle *W* aufmontiert ist, über welche sich eine Hanfschnur wickelt, die ihrerseits über zwei Rollen auf einem an den Klinostaten anzuschraubenden 150 *cm* hohen Holzgalgen führt (Fig. 59 u. 60). Ein Fallgewicht am Schnurende setzt die Hülse, falls keine Arretierung eingreift, in Drehung. Der Zapfen *C* am äußeren Ende der Hülse nimmt den Topfträger des *Pfeffer*schen Instrumentes auf. Die Welle ist mittelst Bajonettverschlusses mit der Hülse verbunden und leicht abhebbar. Läßt man den in die Welle eingelassenen,





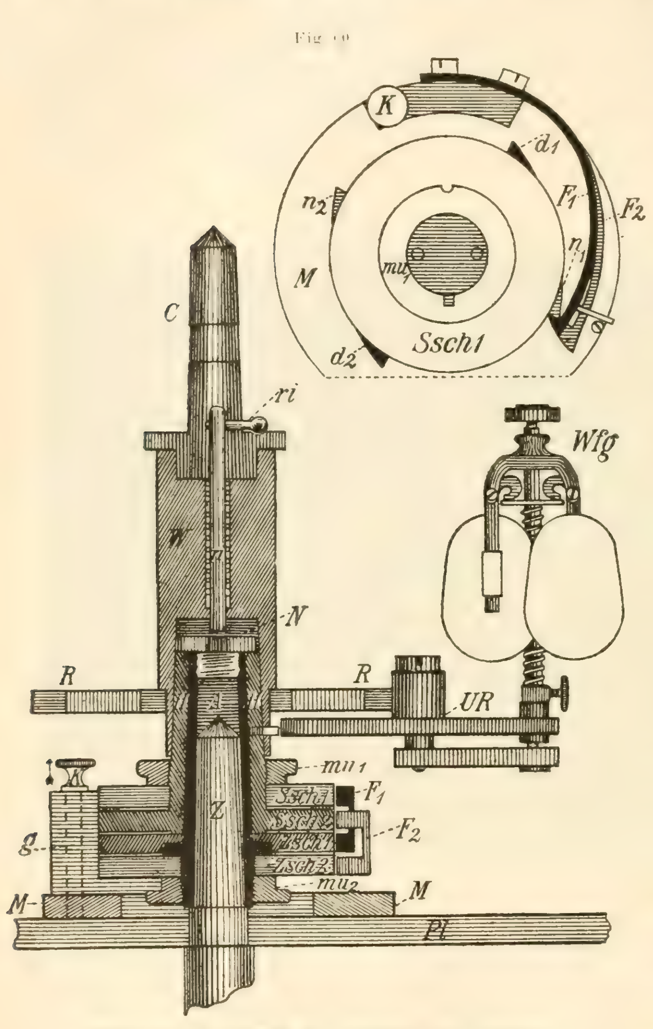
Intermittierender Klinostat nach Fitting.

durch eine Feder gespannten Riegel *r* in die Nut *N* der Hülse einschnappen, so wird auch die Hülse mit der Achse fest verbunden und der intermittierende Klinostat in einen solchen mit gleichmäßiger Rotation verwandelt.

Den wesentlichsten Teil, welcher die Regulierung der Intermittenz ermöglicht, stellen zwei Paare von Scheiben dar: zwei Zeitscheiben ($Zsch_1$ u. $Zsch_2$) und zwei Stellungsscheiben ($Ssch_1$ u. $Ssch_2$), von denen erstere an der Achse, letztere an der Hülse montiert sind; jene lösen die Drehung der Hülse aus, diese bewirken deren Arretierung. Ihre Wirkungsweise erhellt am klarsten aus den eigenen Worten *Fittings* (l. c. S. 237): „Die Arretierung wird dadurch bewirkt, daß ein Zahn z_1, der an einer der

Stellungsscheiben befestigt ist, gegen den Haken einer Feder F_1 schlägt. Solcher Zähne (n_1 und n_2) gibt es auf jeder Stellungsscheibe einen und dementsprechend gehört zu jeder dieser beiden Scheiben eine Feder (F_1 u. F_2), deren Form aus Fig. 60 zu ersehen ist. Beide Federn sind an einer besonderen ringförmigen Messingscheibe M befestigt, die mit einer kleinen Schraube auf die Platine Pl des Klinostaten aufgeschraubt wird. Die Hülse dreht sich solange, bis der Zahn der einen Scheibe (etwa n_1) auf den Haken der zugehörigen Feder (F_1) stößt. Die Drehung beginnt von neuem, wenn die Feder von der Scheibe entfernt wird. Dies geschieht mittelst Zähnen, die auf den Zeitscheiben angebracht sind (d_1 und d_2), dadurch, daß sie sich bei der Rotation der Scheiben gegen entsprechende Fortsätze der Federn F_1 und F_2 anlegen. Jede Zeitscheibe trägt einen Zahn und zu jedem Zahn gehört der eine Fortsatz an der einen der beiden Federn. Wird die Feder F_1 durch den Zahn d_1 gehoben, so dreht sich die Hülse, bis sie durch das Aufstoßen des an der Stellungsscheibe $Ssch_2$ befestigten Zahnes n_2 auf den Haken der Feder F_2 arretiert wird."

Fig. 60.



*Fittings*ches Ansatzstück für intermittierende Rotation.

Indem sich nun Zeit- und Stellungsscheiben nach Lockerung der Schraubenmuttern bei mu_1 und mu_2 beliebig gegeneinander verstellen lassen, können beliebige Zeiten und Stellungen miteinander kombiniert werden. Ist die gewünschte gegenseitige Verschiebung erreicht, so greifen

je zwei zusammengehörige Scheiben beim Anziehen der Schraubenmuttern durch eine Verzahnung ineinander. Da ein Zahn $^1/_{100}$ der Scheibenperipherie ausmacht, kann die Verschiebung um diesen Betrag vorgenommen werden.

Wird die Arretierung gelöst, so wird die Hülse durch den sich abwickelnden Faden in Bewegung gesetzt. Um die Drehung zu verlangsamen und den Stoß der Zähne der Stellungsscheiben auf die Federn bei geöffneter Arretierung abzuschwächen, trägt die Welle ein Zahnrad *E*, welches vermittelst einer Übersetzung (*UR*) mit einem regulierbaren Windfang *W* (*W*) in Verbindung steht. Das „Windfangstück" ist gesondert an dem Klinostatendeckel an entsprechender Stelle angeschraubt.

Zu bemerken wäre insbesondere noch, daß die Größe des Fallgewichtes von dem Gewichte des Versuchsgefäßes abhängt und nur so groß gewählt werden soll, als eben zur Drehung desselben nötig ist. Jedenfalls empfiehlt es sich, die Belastung durch Wahl tunlichst kleiner Versuchsgefäße möglichst zu verringern und dieselben möglichst genau zu zentrieren.[1]

Der Apparat kann auch bei Schräg- und bei Vertikalstellung der Achse verwendet werden.

Reicht der *Fitting*sche Apparat wohl für die meisten der in Betracht kommenden Fragen aus, so sei hier doch noch auf eine andere Konstruktion hingewiesen, die auch den weitgehendsten Anforderungen entspricht und die insbesondere zum speziellen Studium plagiotroper Organe von *Kniep*[2] (ausgeführt von *H. Elbs* in Freiburg i. B.) veranlaßt wurde. Das *Kniep*sche intermittierende Zwischenstück ist gleichfalls dem *Pfeffer*schen Klinostaten angepaßt. Der Apparat gestattet insbesondere das Versuchsobjekt in beliebig vielen Lagen eine variable Zeit hindurch intermittierend zu reizen und ermöglicht es, daß ein Organ „aus einer Lage in eine andere und von dieser entweder auf demselben Wege, also rückläufig, oder durch gleichsinnige Weiterbewegung" wieder in die Ausgangslage gebracht wird; auch kann die intermittierende Reizung ohne Unterbrechung des Versuches in eine gleichmäßige Rotation übergeführt werden.

Ohne auf die komplizierten Details der Konstruktion einzugehen, sei nur erwähnt, daß die ganze Einrichtung aus drei Hauptteilen besteht: einer Akkumulatorenbatterie, der Auslösuhr, welche den Strom in entsprechenden Intervallen öffnet und schließt, und dem Klinostatenaufsatz, der die intermittierende Reizung veranlaßt.[3]

[1] Über einzelne Details ist die Originalarbeit einzusehen (l. c. S. 233—24[illegible]).

[2] *Hans Kniep*, Eine neue Vorrichtung für intermittierende Reizung am Klinostaten. Zeitschr. f. biol. Meth. 2, S. 66 (1910). — Vgl. auch: Derselbe, Über den Einfluß der Schwerkraft auf die Bewegungen der Laubbl. etc. Jahrb. f. wiss. Bot. 48, S. 1 (1910).

[3] In einer nach Abschluß des Druckes erschienenen Arbeit von *H. Lundegårdh* (Die Ursachen der Plagiotropie und die Reizbewegungen der Nebenwurzeln. Lunds Univers. Årsskrift. N. F., Avd. 2, 13, Nr. 6 (1917)) wird eine neue Vorrichtung zur intermittierenden Reizung mit Hilfe elektromagnetischer Auslösung beschrieben.

B. Zentrifugen.

1. Einfache Zentrifugen.

Für geotropische Versuche ist jede Zentrifuge geeignet, deren Tourenzahl nicht allzugroß ist; es braucht nur an die Achse eine entsprechende Vorrichtung zum Festhalten der Versuchspflanzen angebracht zu werden. Als Antrieb dient irgend ein Motor, am bequemsten ein Elektromotor. Unvermeidliche Stromschwankungen im Netz bedingen jedoch bei diesem eine im Laufe des Tages wechselnde Umdrehungsgeschwindigkeit, so daß es erforderlich ist, vor und nach jedem Versuch die Tourenzahl mittelst Tourenzähler und Stoppuhr festzustellen. Mit Hilfe eines Vorgeleges (Stufenscheiben) wird die gewünschte Rotationsgeschwindigkeit annähernd erzielt. Empfehlenswert ist die Einschaltung einer sog. Kegeltransmission, die eine einfache und genauere Regulierung ermöglicht. Manche Motorklinostaten können auch ohne weiteres als Zentrifugen benützt werden, wenn die für die langsame Rotation bestimmte Übersetzung ausgeschaltet und die Klinostatenachse direkt oder mit einer einfachen Transmission mit dem Motor gekuppelt wird. Vorausgesetzt ist natürlich, daß Lager und Achse entsprechend kräftig gebaut sind. Von Vorteil ist es, die Einrichtung derart zu treffen, daß man unmittelbar von langsamer auf schnelle Rotation übergehen kann und umgekehrt. Für Erzielung ganz schwacher Fliehkräfte können auch Uhrwerksklinostaten verwendet werden, wie der *Pfeffer*sche Klinostat, dessen Laufwerk auf größere Geschwindigkeit eingestellt werden kann (*Czapek*[1], S. 305, *Fitting* [1905] l. c. S. 293). Eine Vergrößerung der Zentrifugalkraft ist natürlich nicht nur durch eine Steigerung der Umlaufsgeschwindigkeit, sondern auch durch eine Vergrößerung der Entfernung der Objekte von der Drehungsachse zu erzielen. Größere Schleuderkräfte als etwa 150 *g*[2]) kommen für unsere Zwecke kaum mehr in Betracht, in der Regel wird man nicht über 20 *g* hinausgehen.

Um übermäßig schwer gebaute Instrumente zu vermeiden, verwendet man möglichst kleine und leichte Kulturgefäße (Zinkblech), die, um das Herausschleudern der Erde zu verhindern, mit Gaze bedeckt werden, das zartere Keimlinge ohneweiters durchwachsen. Noch zweckmäßiger wird es vielfach sein, den Rand des mit Erde gefüllten Topfes mit Gipsbrei auszugießen. In vielen Fällen wird man die Objekte während der Versuchsdauer einfach im feuchten Raum hinreichend reaktionsfähig erhalten können.

Die Objekte gelangen in diesem Falle in verschließbare Blech- oder Glasdosen, deren Boden mit Kork und nassem Filterpapier ausgekleidet ist, und werden mit Nadeln oder besser mit Gips in der gewünschten Lage erhalten. Da geringe Differenzen in der Luftfeuchtigkeit unerwünschte

[1]) *Fr. Czapek*, Untersuchungen über Geotropismus. Jahrb. f. wiss. Bot. 27. S. 243 (1895).

[2]) Z. B. bei *L. Jost* u. *R. Stoppel*, Die Veränderung der geotropischen Reaktion durch Schleuderkraft. Zeitschr. f. Bot. 4. S. 206 (1912).

Krümmungen veranlassen können, ist es ratsam, auch die Seitenwände wenigstens teilweise mit feuchtem Filterpapier auszukleiden. Die Objekte während der Rotation mit Wasser zu beträufeln oder gar eine mit Wasser gefüllte Schale passieren zu lassen, ist unbedingt zu vermeiden.

Die Fliehkraft — in Dyn ausgedrückt — berechnet sich nach der Formel $\frac{4\pi^2 r}{9{\cdot}81\, t^2}\, mg$[1], wobei r den Abstand des Objekts vom Rotationszentrum in Meter, t die Umlaufszeit in Sekunden bedeutet. Da die Rotationsperiode auch von der Größe der Belastung abhängt und eine geringe Differenz in der Masse der Kulturerde oder Unterschiede im Wassergehalt des Bodens bereits eine geringe Änderung der Drehungsgeschwindigkeit bedingen, so empfiehlt *Rutten-Pekelharing*[2] bei jedem einzelnen Versuch die Umdrehungsgeschwindigkeit (t) zu ermitteln, indem man die Gesamtzahl der Umdrehungen (p) durch die Rotationszeit (= Reizdauer T) dividiert (p wird mit Hilfe eines Tourenzählers bestimmt). Die obige Formel wird dann

$$\frac{4\pi^2 r}{9{\cdot}81 \left(\frac{T}{p}\right)^2} = 4{\cdot}024\, r\, \frac{p^2}{T^2}\, mg.$$

Eine unvermeidliche Ungenauigkeit liegt darin, daß die Entfernung vom Rotationszentrum nicht absolut genau eingestellt werden kann, schon deshalb, weil infolge des Wachstums sich kleine Verschiebungen einstellen. Je größer r, desto weniger wird sich jedoch der Fehler bemerkbar machen. Der bei der Rotation auftretende Luftstrom wirkt hingegen nicht störend.[3]

Die üblichen Zentrifugen leiden an dem Übelstande, daß ihre volle Tourenzahl erst nach Verlauf einiger Zeit angenommen wird und sie auch nur allmählich zum Stillstande gebracht werden können. *C. J. Rutten-Pekelharing*[4] hat diesen für quantitative Untersuchungen sehr störenden Fehler durch eine besondere Konstruktion auf ein Minimum herabgedrückt (Fig. 61). Zur eigentlichen Zentrifuge mit der Drehscheibe tritt ein besonderes Vorgelege und eine Bremsvorrichtung. Ersteres besteht aus einer horizontalen Transmissionswelle (bb_1) mit mehreren Schnurscheiben zur Herstellung der gewünschten Übersetzung. An ihrem Ende (b) trägt sie einen glatt polierten konischen Ansatz, der in einen gleichen, aber mit Leder überzogenen Ansatz (q) der vertikalen Zentrifugenachse (a) eingreifen kann. Die ganze Transmissionswelle bb^1 ist nun nach dem Prinzipe des Schlagbolzens eines Gewehres konstruiert, d. h. sie kann mit Hilfe einer besonderen, in das Schema nicht eingezeichneten Vorrichtung unter Span-

[1]) $= 4{\cdot}024\, \frac{r}{t^2}$.

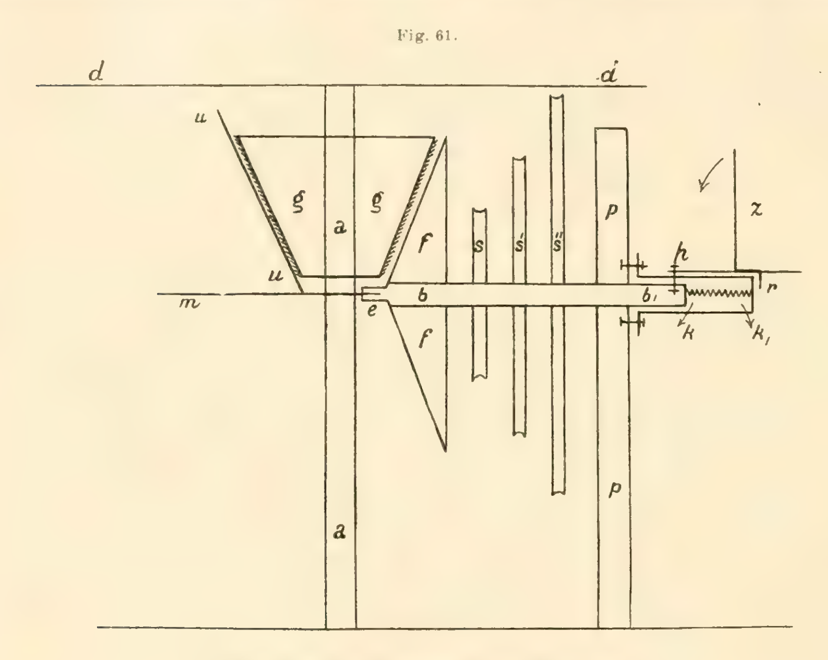
[2]) *C. J. Rutten-Pekelharing*, Untersuchungen über die Perzeption des Schwerkraftreizes. Rec. d. trav. bot. Néerl. **7**, S. 43 (1910); desgleichen: Onderzoekingen over de perceptie van den zwaartekrachtprikkel door planten. Diss. Utrecht, S. 40 (1909).

[3]) l. c. S. 45; vgl. *Sammet*, Jahrb. wiss. Bot. **41**, S. 633 (1905); *Tondera*, Bull. intern. de l'Ac. d. sc. de Cracovie, math.-nat. Kl. Nr. 9 (1905).

[4]) l. c. S. 40 (1910).

nung der Spiralfeder kk_1 zurückgezogen werden. In dieser Stellung wird der Motor in Betrieb gesetzt; hat er seine volle Tourenzahl erreicht, so läßt man die Welle durch Abziehen der Sperrvorrichtung vorschnellen, wodurch die konischen Ansatzstücke f und g aneinandergepreßt werden und die Achse a infolge der Reibung sofort die Bewegung aufnimmt. Beim Spannen der Schlagbolzenfeder wird dagegen gleichzeitig die Bremsvorrichtung aktiviert. Sie besteht aus einem mit der Achse bb^1 fix verbundenen Rähmchen m, welches eine rund gebogene Latte u trägt, welche sich beim Zurückziehen der Achse bb^1 an den Konus g anlegt. Um Rahmen und Bremse

Fig. 61.



Schema der Zentrifuge nach *Rutten-Pekelharing*.

in der richtigen Stellung zu erhalten, ist ersterer durch ein elastisches Zwischenstück mit den festen Stützen p_1 p_{11} verbunden.

2. Zentrifugen für besondere Zwecke.[1]

Zur intermittierenden Reizung der antagonistischen Flanken eines Organs während einer bestimmten Zeitdauer und durch Reizimpulse von bestimmter Größe benützte *M. M. Riß*[2] eine Anordnung, welche es ermöglichte, die Behälter mit den Versuchsobjekten (Blechkästchen von 20 : 8 : 4 *cm*) nach einer bestimmten Zeit jeweilig um 180° mit der Zentrifuge

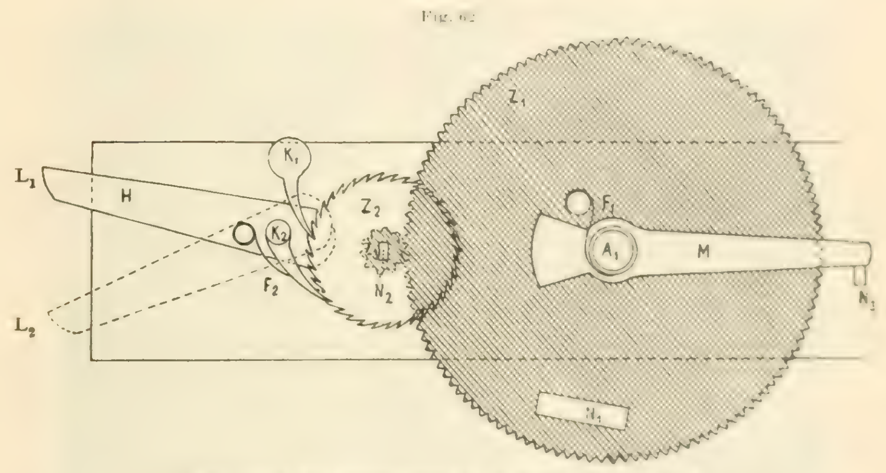
[1]) Über die *Piccard*sche Zentrifuge siehe S. 230.

[2]) *M. M. Riß*, Über den Geotropismus der Grasknoten. Zeitschr. f. Bot. 7, S. 163 (1915). (Apparat entworfen und ausgeführt von *Rolf*, Straßburg.)

zu drehen. Durch eine entsprechende Wahl der Rotationsgeschwindigkeit und des Abstandes des Versuchsbehälters von der Rotationsachse wird die gewünschte Fliehkraftgröße sichergestellt. Die spezielle Einrichtung war folgende (s. Fig. 62 u. 63):

Auf die vertikale Zentrifugenachse ist ein 50 *cm* langes Brett aufgeschraubt, das beiderseits in gleichen Abständen vom Zentrum je eine Nebenachse trägt, auf welcher eine Schnurscheibe aufmontiert ist. Diese beiden Rollen sind mit einer Transmissionsschnur untereinander verkoppelt. Ein messingenes Verbindungsstück unterhalb des Brettes gewährleistet ein exaktes Zusammenwirken der beiden Nebenachsen. Unterhalb der Rolle trägt die eine der beiden Nebenachsen einen Messingstab *M*

Fig. 62.



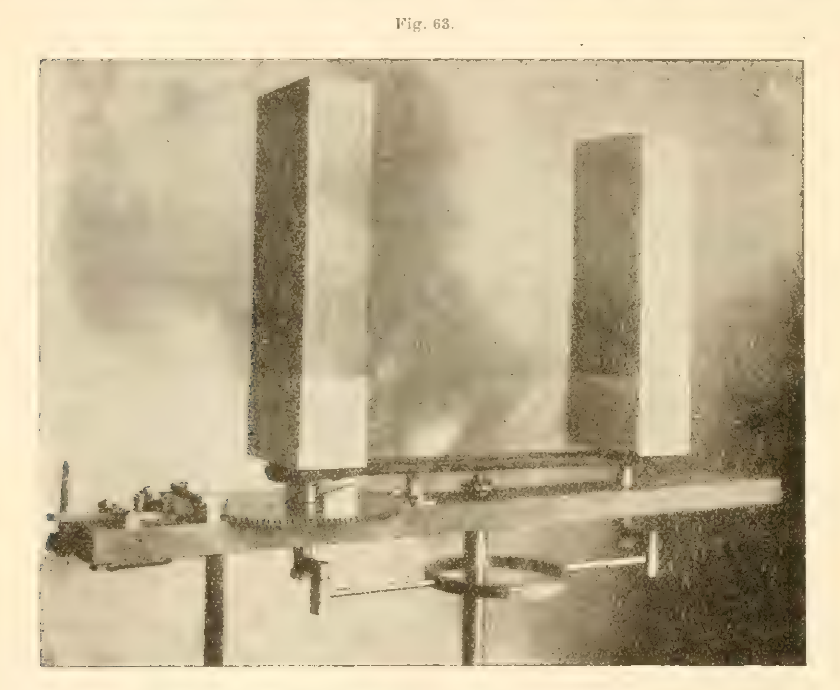
Vorrichtung zur intermittierenden Reizung. Nach M. V. [illegible]

Die erforderliche Drehung der Nebenachsen wird nun in folgender Weise ausgelöst. Bei jeder Drehung der Zentrifugenachse schlägt ein seitlich an dem Brett befestigter Hebel *H* auf einen fixen Metallstab, wodurch der Hebel vorübergehend aus der Lage L_1 nach L_2 gebracht wird. Der Stift K_2, welcher durch die Feder F_2 gegen das Zahnrad Z_2 gedrückt wird, schiebt dieses um einen Zahn weiter. Während der Hebel *H* durch Federkraft in seine Ausgangslage zurückkehrt, wird das Zahnrad in seiner neuen Stellung durch den einschnappenden Stift K_1 festgehalten. Das sich ruckweise fortbewegende Zahnrad nimmt die Räder der Übersetzung Z_2 und Z_1 mit. Hierdurch kommt die Nase N_1 dem Messingstab *M* immer näher, der sich gegen die auf dem Brett montierte Nase N_3 stemmt. Ist N_1 unter den Stab *M* gelangt, so wird dieser über das Widerlager N_3 hinweggehoben. Die gespannte Feder F_1 bewirkt nun eine Drehung der Nebenachse um 180°, d. h. bis der Stab *M* an die Nase N_2 stößt. Da die Nebenachsen verkoppelt sind, werden somit beide Versuchsgefäße nach einer bestimmten Zeit um 180° gedreht.

Nach dem Prinzipe des intermittierenden Klinostaten hat *A. Maillefer*[1]) eine Zentrifuge zur Reizung mit ungleich großen und gegensinnigen Fliehkräften konstruiert. An der von einem kräftigen Eisenständer getragenen Achse sind zwei Paar paralleler Arme von 1 *m* Länge befestigt. Auf diesen verschiebbar ist der Mechanismus angebracht, welcher es gestattet, die Versuchsobjekte ungleichen und gegensinnigen Fliehkräften auszusetzen. Ein gleichfalls verschiebbares Gegengewicht dient zu seiner Äquilibrierung.

Bezüglich der Einzelheiten in der Konstruktion muß auf das Original verwiesen werden. Die Wirkungsweise ergibt sich aus folgendem Schema

Fig. 63.



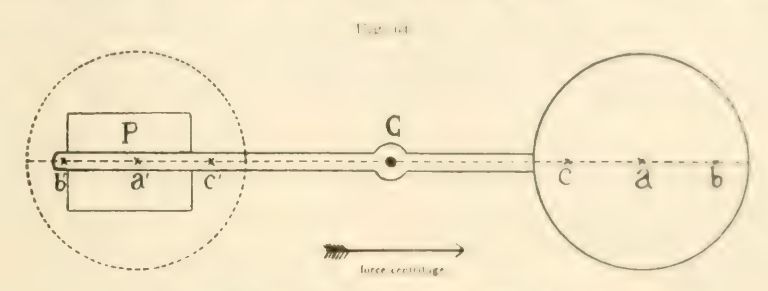
Zentrifuge zur intermittierenden Reizung zweier antagonistischer Flanken. Nach *M. M. Rijs*.

(Fig. 64). In einem Gefäß seien 3 Pflanzen *a*, *b* und *c* untergebracht, welche mit Hilfe des Elektromagneten abwechselnd in die Lage a^1, b^1 und c^1 und wieder zurückgebracht werden; dauert die jeweilige Position t bzw. t^1 Sekunden, so wird sich die Pflanze am Ende des Versuches $n\,t$ Sekunden in der einen, $n\,t^1$ Sekunden in der anderen Lage befunden haben. Zeigt sich dann z. B. eine neg. geotropische Pflanze *a* gegen *b* gekrümmt, dann war offenbar der Effekt der Fliehkraft f^1 in der Lage a^1 größer als

[1]) *Arth. Maillefer*, Etude sur le géotropisme. Bull. de la soc. Vaudoise des sc. nat. 45. S. 277 (1909).

t in *a*. Wird dieser Effekt vermindert durch Verkürzung der Reizdauer (*t*), so gelangt man schließlich zu einem Verhältnis *t* : *t'*, bei welchem keine Krümmung der Pflanze *a* mehr eintritt. Die Pflanze *b* ist gegenüber *a* weiter vom Rotationszentrum entfernt und daher einer stärkeren Fliehkraft ausgesetzt, während sie in der Lage *b'* schwächer affiziert wird. Bleibt *a* gerade, so wird infolgedessen bei gleichem Verhältnis der Ex-

Fig. 64.

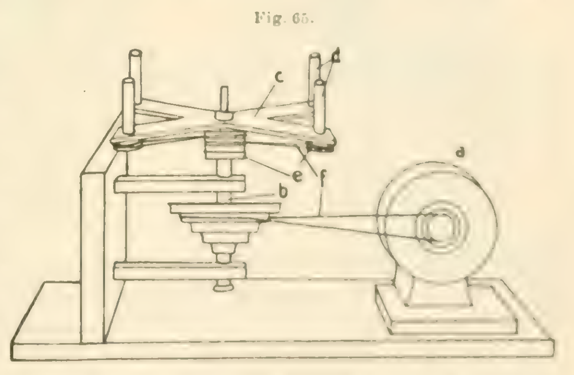


Schema zur intermittierenden Zentrifuge nach [illegible].

positionszeiten die Pflanze *b* gegen *a* und — aus analogem Grunde — auch *c* gegen *a* krümmen, m. a. W. die Objekte krümmen sich gegen das im Gleichgewichte befindliche Exemplar, wodurch eine sehr genaue Ablesung ermöglicht wird.

Zur Erzielung einer gleichmäßigen Fliehkraftwirkung auf alle Flanken eines Organs kann eine gleichfalls von *M. M. Riß*[1] angegebene Versuchsanordnung getroffen werden (Fig. 65). Die Bewegung des Motors *a* wird auf eine vertikale Zentrifugenachse übertragen. Eine Stufenscheibe an dieser und mehrere Wellen an der Motorachse gestatten eine weitgehende Variabilität der Tourenzahl. An der Zentrifugenachse ist senkrecht zu ihr ein Messingkreuz *c* angebracht, dessen Arme in gleichem Abstande von der Achse je eine Bohrung besitzen. Diese stellt das Achsenlager für einen Stift dar, welcher oben eine Messinghülse (*d*) zur Aufnahme eines Glasröhrchens mit dem Versuchsobjekt trägt; unterhalb des Messingarmes ist dem Stift eine Welle aufmontiert, die durch eine Transmissionsschnur mit einer genau gleich-

Fig. 65.



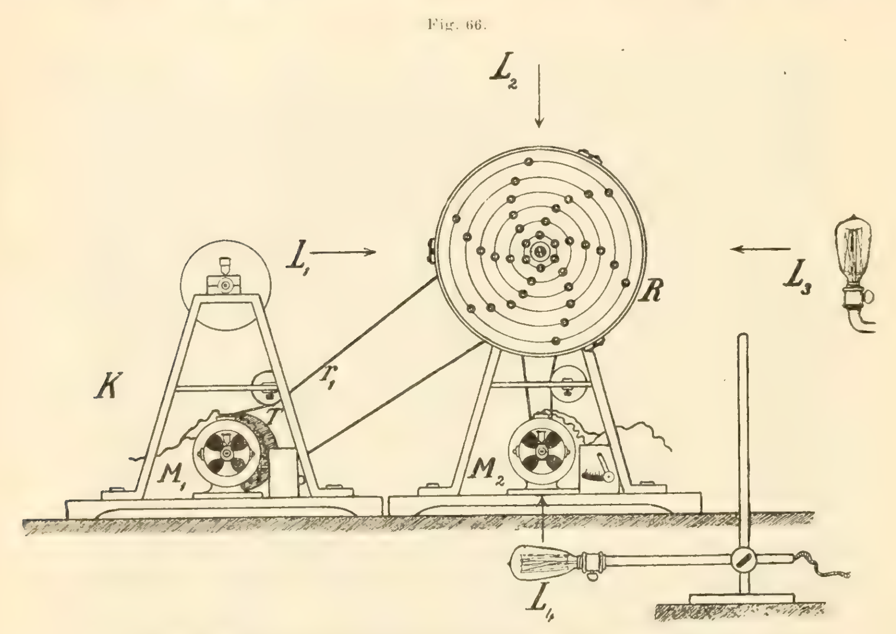
Zentrifuge zur allseitigen Reizung. Nach M. M. Riß.

[1] *M. M. Riß*, Über den Einfluß allseitig und in der Längsrichtung wirkender Schwerkraft usw. Jahrb. f. wiss. Bot. **53**, S. 160 (1914).

großen Welle in Verbindung steht, welche an der Zentrifugenachse befestigt ist. Jeder Umdrehung dieser Hauptachse entspricht somit auch eine Umdrehung jeder der vier Nebenachsen, d. h. der die Hülsen tragenden Stifte.

Um eine allseitig gleiche Reizung mit einseitiger geotropischer Induktion gleichzeitig vornehmen zu können, benützte *Riß* (S. 167 [1914]) folgende Vorrichtung. Die Achse der Zentrifuge wurde horizontal gestellt und ein Arm des Messingkreuzes (ohne Stift und Hülsen) mit dem gleichlangen Arm einer gleichadjustierten und parallel zur ersten aufgestellten Zentrifuge durch einen 1 *m* langen Holzstab fest verbunden. Wird der Motor in Gang gesetzt, so nimmt die eine Zentrifuge die zweite bei

Fig. 66.



Zentrifuge für kombinierte Licht- und Fliehkraftwirkung nach *Sperlich*.

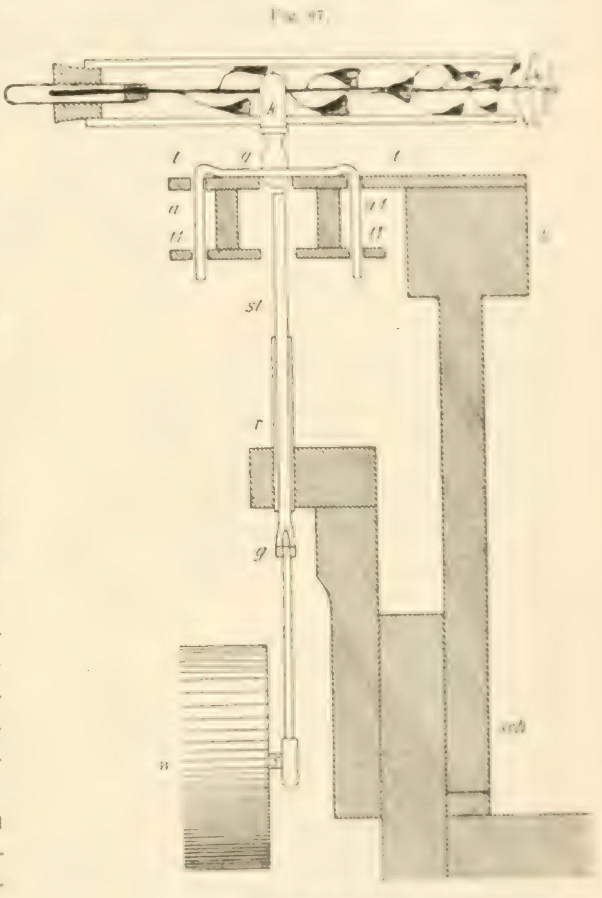
der Rotation mit. Während der verbindende Holzstab, an dem Blechkästchen zur Aufnahme der Versuchspflanzen mit Klemmen befestigt sind, in horizontaler Lage verharrt, beschreibt jeder Punkt des Stabes einen Kreis vom Durchmesser des Messingkreuzes. Dadurch sind die Objekte einer allseits gleichen Fliehkraftwirkung ausgesetzt, während sie in optimaler Reizlage gegenüber der Schwerkraft situiert sind.

Schließlich sei noch einer Anordnung gedacht, welche *Sperlich* [1]) benützte, um die gleichzeitige Wirkung der Fliehkraft und einseitig einwirkenden Lichtes zu untersuchen (Fig. 66). Er benutzte als Zentrifuge einen Motorklinostaten, dessen Achse unmittelbar oder nach Zwischen-

[1]) *A. Sperlich*, Gesetzmäßigkeiten im kompensierenden Verhalten parallel und gegensinnig wirkender Licht- und Massenimpulse. Jahrb. f. wiss. Bot. **56**. S. 157 (1915).

schaltung einer Übersetzung mit dem Motor (M_2) verbunden war. Um von der schnellen zur langsamen Rotation überzugehen, wurde die Achse dagegen unter Spannung des Riemens r_1 mit der Transmissionsscheibe T eines zweiten Motors M_1 verbunden, der sonst zum Antriebe eines Klinostaten diente. Auf der horizontalen Zentrifugenachse ist eine Scheibe K fix aufmontiert, auf welcher zentrisch angeordnete, aber gegeneinander versetzte Korke aufgekittet sind. Ihre Anordnung ist derart, daß sie sich in radialer Richtung nicht decken. Die Korke besitzen je eine Bohrung zur Aufnahme der Versuchsgefäße, kleiner Glaszylinder, welche an ihrem zugeschmolzenen Ende einen kurzen Glasstab angeschmolzen haben, der in die Bohrung eingepaßt wird. Jedes Kulturgläschen ist für die Aufnahme je eines Keimlings bestimmt; das Röhrchen (Durchmesser 1 *cm*, Höhe 3 *cm*) wird mit Brunnenwasser gefüllt und der Keimling mit einem Wattestreifen befestigt. Während des Zentrifugierens können die Objekte gleichzeitig durch die Lampen L_1—L_4 beleuchtet werden. Um eine streng einseitige (intermittierend wirkende) Beleuchtung zu erzielen, werden die Keimlinge in kleine phototropische Kammern aus schwarzer Pappe eingeführt, welche in der Höhe des Keimlings einen Spalt besitzen. Zur Fixierung wurden diese Pappzylinder mittelst zweier Laschen auf einer Korkplatte festgespießt, welche auf der Rotationsscheibe angebracht war.

Fig. 47.

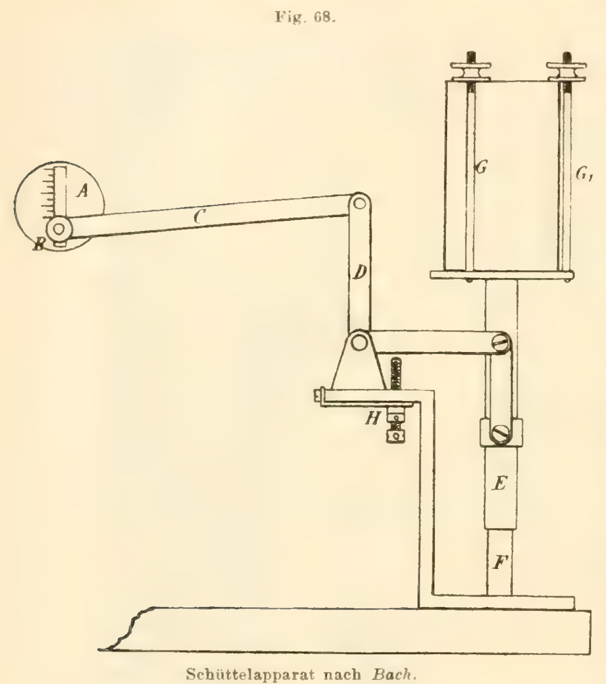


3. Schüttelapparat.

Die Schüttelapparate werden hier unter den Zentrifugen behandelt, da ein stoßweises Schütteln als besondere Form intermittierender Fliehkraftswirkung aufgefaßt werden kann.

Der Schüttelapparat, dessen sich *Haberlandt*[1] (l. c. S. 490) bediente (Fig. 67), besteht aus einer Welle *(W)* mit einem exzentrischen Stift *(S)*, welcher die Stoßstange *(st)*, die bei *g* ein Gelenk trägt, in der Führung *r* auf und ab bewegt. Diese Stoßstange geht durch eine zentrale Ausnehmung des hölzernen Doppeltischchens t t_1, das an dem Balken *b* befestigt ist, und trifft auf einen halbkugeligen Knopf einer Messinggabel *g*, deren Mittelteil auf dem Tischchen ruht, während ihre beiden vertikal abwärts gerichteten Arme *a* und a_1 durch weite Löcher der beiden Tischplatten hindurchgehen. In der federnden Klemme *K*, welche in der Mitte der Gabel befestigt ist, können Glasröhrchen mit den Versuchsobjekten festgeklemmt werden. Durch Heben und Senken des Balkens *b* mit Hilfe einer nicht eingezeichneten Schlittenvorrichtung bei *sch* läßt sich die Entfernung der Tischplatte von dem oberen Ende der Stoßstange und damit die Hubhöhe regulieren. Sprosse müssen während des Versuches durch Kork- und Baumwollpfropfen fixiert werden, um Durchbiegungen zu vermeiden. Durch Auskleiden der Röhrchen (oder anderer Versuchsgefäße[2]) mit feuchtem Filterpapier wird für die erforderliche Feuchtigkeit gesorgt. Nach dem Schütteln werden die Objekte sofort auf den Klinostaten um die horizontale Achse rotieren gelassen.

Fig. 68.



Schüttelapparat nach *Bach*.

Der *Bach*sche[3]) Schüttelapparat (Konstruktion von *Albrecht* in Tübingen) ist für Stoßen in vertikaler und horizontaler Ebene eingerichtet (Fig. 68). Auf der Turbinenachse ist eine Scheibe *A* aufmontiert, auf welcher ein Bolzen *(B)* längs einer Skala exzentrisch verschoben und in beliebiger Lage fixiert werden kann. Er steht in Verbindung mit einem

[1]) *G. Haberlandt,* Zur Statolithentheorie des Geotropismus. Jahrb. f. wiss. Bot. **38**. S. 447 (1903).

[2]) Keimstengel oder Keimwurzeln werden am besten auf Korkplatten fixiert, die in kleinen Rezipienten aus Zinkblech befestigt sind.

[3]) *H. Bach*, Über die Abhängigkeit der geotropischen Präsentations- und Reaktionszeit von verschiedenen Außenbedingungen. Jahrb. f. wiss. Bot. **41**. S. 96 (1907).

um ihn drehbaren Metallarm C, welcher durch eine kniefömige Übertragung die Rotation in eine geradlinige Bewegung verwandelt, so daß die Hülse E längs des Stabes F gehoben und gesenkt wird. Die Hubhöhe der Stoßstange ist zwischen 0 und 50 *mm* variabel. Sie trägt ein Ansatzstück zur Aufnahme der zylindrischen Töpfe, welche mit Hilfe von drei Eisenstäben $G\ G_1$ und Schrauben festgehalten werden. Stöße von verschiedener Stärke können dadurch erzielt werden, daß durch Einschaltung der verstellbaren und federnden Schraube H das Kniestück D bei der Bewegung auf die Schraube aufstößt.[1])

C. Übersicht über die Verwendungsarten von Klinostat und Zentrifuge.

Zusammenfassend ergeben sich somit bei Verwendung von Klinostat und Zentrifuge folgende wichtigere Rotationsmöglichkeiten:

Rotationsart:	Erfolg
A. Klinostatenrotation:	
1. Rotation um vertikale Achse.	Die Schwerkraft wirkt in gleicher Weise wie auf das ruhende Objekt, bei orthotropen Organen nur in der Richtung der Längsachse. Verhinderung phototropischer Krümmungen bei phys. radiären Organen.
2. Rotation um horizontale Achse.	
a) gleichmäßige Rotation.	
α) Versuchsobjekt in Verlängerung der Klinostatenachse. β) Versuchsobjekt parallel zur Klinostatenachse (Rot. im Zylindermantel).	Ausschluß einseitiger Schwerkraftswirkung bei physiologisch radiären (orthotropen) Organen. Keine Schwerewirkung in der Richtung der Organachse.
γ) Versuchsobjekt normal zur Klinostatenachse (Rotation in Normalebene).	Ausschluß einseitiger Schwerkraftswirkung bei orthotropen und auch bei plagiotropen Organen, wenn ihre Nutationsebene mit der Rotationsebene zusammenfällt. Phototrope Wirkungen kommen bei Beleuchtung senkrecht zur Rotationsebene nicht zum Ausdruck.
b) Intermittierende Rotation	Intermittierende geotropische Reizung. — Reizsummation.

[1]) *Fr. Darwin* benutzte als Schüttelvorrichtung eine auf elektrischem Wege in Aktion gesetzte Stimmgabel (Siehe: The Statolith-theory of Geotropism. Proc. of the Roy. Soc. Vol. 71, S. 362.)

3. Rotation um schräge Achse.	
a) Gleichmäßige Rotation.	
α) Objekt in Verlängerung der Achse; Rot. im regelmäßigen Kegelmantel.	Ausschluß einseitiger Schwerkraftswirkung bei orthotropen Organen.
β) Objekt schräg zur geneigten Klinostatenachse im Mantel eines zur Klinostatenachse geneigten Kegels.	Kombination verschiedener geotroper Reizlagen. — Reizkompensation.
b) Intermittierende Rotation.	Intermittierende Reizung in verschiedenen Reizlagen. Reizsummation und -Kompensation.
B. Zentrifugenrotation:	
1. Rotation um vertikale Achse.	
a) Versuchsobjekte im Zylindermantel rotierend.	Kombinierte Wirkung von Schwer- und Fliehkraft. Schwere in Längsrichtung des Organs, Fliehkraft normal hierzu.
b) Objekt rotiert in Ebene senkrecht zur Zentrifugenachse.	Ebenso, jedoch Fliehkraft in der Richtung der Organachse angreifend, Schwerkraft senkrecht zur Längsrichtung.
c) und *d)* wie unter 2.	
2. Rotation um horizontale Achse.	
a) Objekt im Zylindermantel rotierend.	Reine Zentrifugalwirkung senkrecht zur Organachse.
b) Objekt in Ebene senkrecht zur Zentrifugenachse.	Reine Zentrifugalwirkung in der Richtung der Organachse.
c) Rotation unter gleichzeitiger Drehung um die Organachse.	Gleichmäßige Fliehkraftswirkung auf alle Flanken.
d) Intermittierende Zentrifugierung unter gleichzeitiger Drehung um Organachse.	Intermittierende Reizung antagonistischer Flanken mit gleicher oder ungleicher Intensität.
e) Zentrifugierung unter Beibehaltung der Lage zum Horizont.	Fliehkraftswirkung verbunden mit geotropischer Induktion.
*f) Piccard*sche Rotation (siehe S. 230).	Entgegengesetzte Fliehkraftswirkung auf aneinandergrenzende Organzonen.

V. Methoden der Untersuchung des geotropischen Reizvorganges.

A. Die Vornahme der Reizung.

Jede Ablenkung aus der normalen Ruhelage führt zu einer geotropischen Reizung, die bei orthotropen Organen in der Horizontalen den maximalen Wert erreicht. Sollen nur einzelne im Verband befindliche Sprosse gereizt werden, so wird man sie durch sanftes Biegen und Festhalten mit Bindfäden oder Gipsverbanden in die Reizlage bringen. Wurzeln, die im *Sachs*schen Kasten gezogen werden, läßt man gegen geneigte Glasplatten wachsen, so daß sie beim Auftreffen die gewünschte Neigung annehmen. In der Regel wird man hingegen die Versuchsgefäße unter dem erforderlichen Neigungswinkel aufstellen. Da die Reizung i. d. R. in der Horizontallage vorgenommen wird, ist es am bequemsten, parallelepipedische Versuchsgefäße (Batteriegläser, Zink- oder Holzkistchen) zu verwenden. (Vgl. unter Adjustierung der Versuchspflanzen.)

Sollen die Versuchsobjekte möglichst ohne Erschütterung in die geotropische Reizlage und von da wieder in die Ausgangsstellung zurückgebracht werden, wie es namentlich für genauere Präsentations- und Reaktionszeitbestimmungen erforderlich ist, so werden sie auf eine um horizontale Achse bewegliche Drehscheibe oder eine ähnliche Vorrichtung gebracht, welche in beliebiger Stellung fixiert werden kann.[1])

Bei Verwendung einzelner Keimlinge bedient sich *Polowzow*[2]) der Drehscheibe, welche zur Herstellung von Lackringen an mikroskopischen Präparaten verwendet wird (Fig. 69). An einem Brettchen *B* ist ein flaches Glaskästchen, welches den Keimling aufnimmt befestigt (*D*), das samt der Scheibe *A* um die Achse *a* gedreht und mittelst der Schraube *C* in jeder gewünschten Lage fixiert werden kann. Die ganze Vorrichtung wird vertikal auf einem Stativ befestigt.

Es ist zu beachten, daß ein in die Reizlage gebrachter Pflanzenteil zunächst infolge seines Eigengewichtes eine elastische Durchbiegung erfährt, welche nach der Wiederaufrichtung wieder rückgängig gemacht wird. Beim Einzelversuch wird man diese Lastkrümmung durch ein Widerlager — eine Nadel genügt (vgl. Fig. 69 III *n*)[3]) — verhindern können, nicht aber bei Massenversuchen.

Während bei Lageveränderungen unmittelbar nur die Angriffsrichtung der Schwerkraft verändert wird, kann die Reizung durch die Fliehkraft auch ihrer Intensität nach abgestuft werden. Wie schon oben erwähnt, kann eine geotropische Reizung auch auf dem Klinostaten vorgenommen

[1]) Einen speziellen Apparat für diesen Zweck gibt *Maillefer* an. (Étude sur la réaction geotropique. Bull. de la soc. Vaudoise des sc. nat. 46, S. 258, Fig. 2 [1910].)

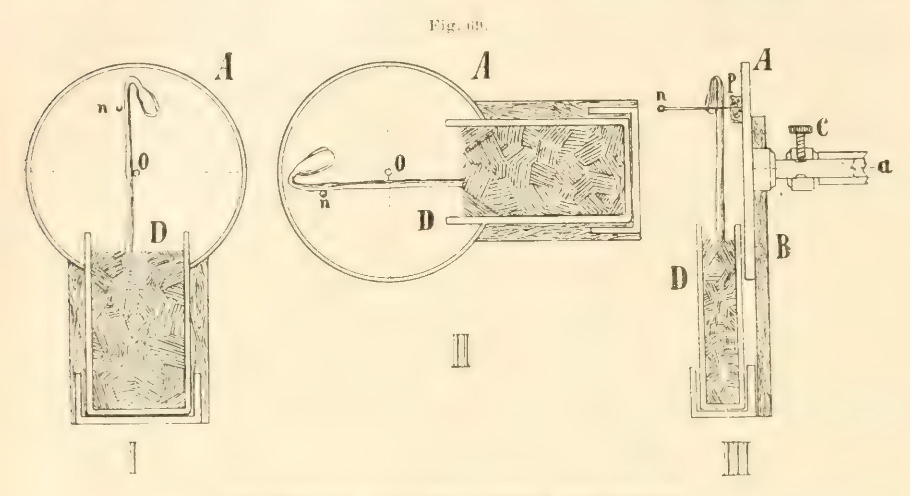
[2]) *W. Polowzow*, Untersuchungen über Reizerscheinungen bei den Pflanzen. Jena 1909. S. 144.

[3]) *W. Polowzow*, l. c. S. 145.

werden, und zwar: 1. auf dem intermittierenden Klinostaten, 2. bei ungleich schneller Rotation, 3. bei Rotation im Kegelmantel bei gleichzeitiger Neigung der Objekte zur Klinostatenachse, 4. bei gleichmäßiger Rotation physiologisch dorsiventraler Organe.

Soll die Dauer der Reizung über die Reaktionszeit hinaus fortgesetzt werden, so müssen die Organe an der Krümmung verhindert werden. Man

Fig. 69.



Drehscheibe zur geotropischen Reizung nach *Polowzow*.

erhält sie in Zwangslage durch Festbinden, durch Gegengewichte, gelegentlich durch Einführen der Organe in passende Glasröhrchen u. dgl. Am zweckdienlichsten ist es jedoch in den meisten Fällen, die Organe durch einen Gipsverband in der gewünschten Lage zu erhalten. (Vgl. hierüber S. 243.)

B. Der Perzeptionsvorgang.

1. Verteilung der geotropischen Sensibilität.

***a)* Resektionsmethode** (*Ciesielski* 1872, *Ch. Darwin* 1880, *Kohl* 1900): sie beruht darauf, daß nach Amputation des allein oder vorwiegend reizbaren Teiles des zu untersuchenden Organs trotz Überführung in die Reizlage die tropistische Reaktion ausbleiben muß. Die anscheinend ebenso einfache als beweiskräftige Methode darf aber nur mit Vorsicht gebraucht werden, da infolge der Spitzenamputation Perzeptions- und Reaktionsvermögen beeinträchtigt werden kann (*Rothert* 1892, *Czapek* 1895; vgl. auch *Jost,* Zeitschr. f. Bot. 1912); eine entscheidende Bedeutung kommt ihr nicht zu.

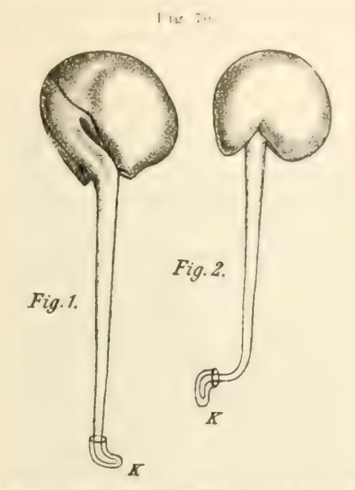
***b)* Spitzenablenkung.** Wird die allein reizbare Spitze eines Organs ohne Beschädigung rechtwinklig zum übrigen als unempfindlich gedachten, aber reaktionsfähigen Teil abgebogen, so müßte der Sinn der geotropischen Reaktion dieser Partie ausschließlich durch die jeweilige Orientierung der Spitzenregion bedingt und geleitet werden. (*Czapek*[1])

[1]) *Czapek* (1895) l. c. S. 225. — Derselbe, Über den Nachweis der geotropischen Sensibilität der Wurzelspitze. Jahrb. f. wiss. Bot. **35**, S. 313 (1900). Vgl. auch die Zusammenfassung bei *Rothert*, Die Streitfrage über die Funktion der Wurzelspitze. Flora. Bd. **79**, S. 205 (1894).

ließ Keimwurzeln in rechtwinkelig gebogene, an einem Ende zugeschmolzene Röhrchen aus dünnem Glas hineinwachsen, so daß 1,5—2 *mm* der äußersten Spitze scharf im rechten Winkel abgebogen wurden („Käppchenmethode“) Fig. 70. Auch diese Methode begegnete indessen einer ablehnenden Kritik [3].

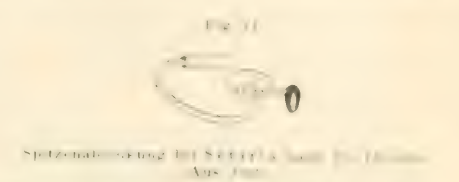
Fr. Darwin[2]) benützte eine im Prinzip gleiche Methode zum Nachweis der Lokalisation der geotropischen Sensibilität in der Koleoptile von Gramineen (Setaria, Sorghum), die aber insoferne wesentlich vorteilhafter

Fig. 70.



Spitzenablenkung der Wurzel nach *Czapeks* „Käppchenmethode“.

Fig. 71.



Spitzenablenkung bei Setaria [illegible]. Aus [illegible].

ist, als dem Versuchsobjekte keine Krümmung mechanisch aufgezwungen wird. Der empfindliche Spitzenteil wird in ein horizontal liegendes Glasröhrchen eingeführt (s. Fig. 71) und so dauernd in der Reizlage erhalten; der Reiz wird somit andauernd in die Bewegungszone des Hypokotyls geleitet, so daß dieses auch in der Vertikallage noch weitere geotropische Impulse empfängt und nicht zur Ruhe kommt. Bei einem halbwegs größeren Keimlingsgewichte muß dieser natürlich mit über Rollen geleiteten Seidenfäden so äquilibriert werden, daß er trotzdem allseits frei beweglich bleibt.[3])

c) *Piccard*sche Methode der antagonistischen Reizung (*Piccard*sche Zentrifuge[4]).

Der Zweck des Apparates besteht darin, auf zwei aneinandergrenzende Zonen eines Organs (Wurzel, Gramineen-Koleoptyle) die Schwerkraft gleichzeitig, aber in entgegengesetzter Richtung wirken zu lassen, wobei sich

---

[1]) *M. Wachtel*, Zur Frage über den Geotropismus der Wurzeln. Ber. d. neuruss. Ges. der Naturf. Odessa. **23**. I. (russ.) (1899); Ref. in Bot. Ztg. **57**. S. 227 (1899) (*Rothert*). — *E. Richter*, Zur Frage nach der Funktion der Wurzelspitze. In.-Diss. Wien 1902. — Zusammenfassung bei *H. Fitting*, Die Reizleitungsvorgänge bei den Pflanzen. I. T. in *Asher* u. *Spiro*, Ergebn. d. Phys. **4**. S. 723 (1905).

[2]) *Fr. Darwin*, On Geotropism and the Localization of the Sensitive Region. Ann. of Bot. **13**. S. 567 (1899); On the Localization of Geo-perception in the Cotyledon of Sorghum. *Wiesner*-Festschr. S. 125 (1908).

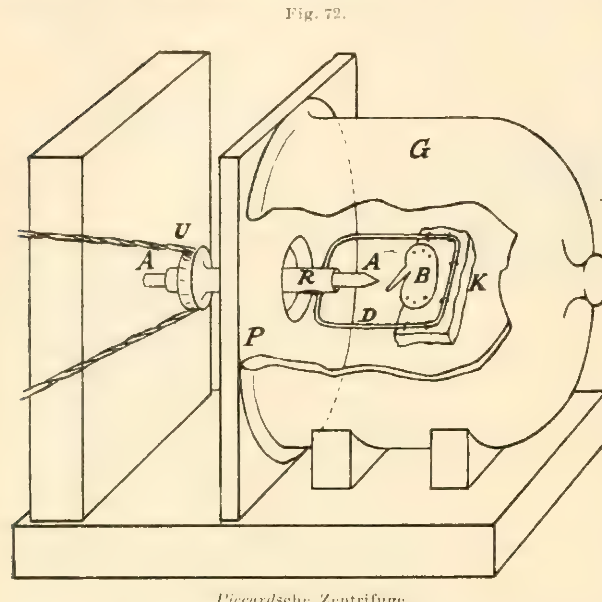
[3]) Kritik bei *H. Miehe*, Über korrel. Beeinflussung d. Geotr. einiger Gelenkpflanzen. Jahrb. wiss. Bot. **37**. S. 584 (1902).

[4]) *A. Piccard*, Neue Versuche über die geotropische Sensibilität der Wurzelspitze. Jahrb. f. wiss. Bot. **40**. S. 94 (1904).

aus der erzielten Krümmung ein Schluß auf die Verteilung der geotropischen Sensibilität ziehen läßt. Zu diesem Behufe muß die Schwerkraft durch die Fliehkraft ersetzt werden.

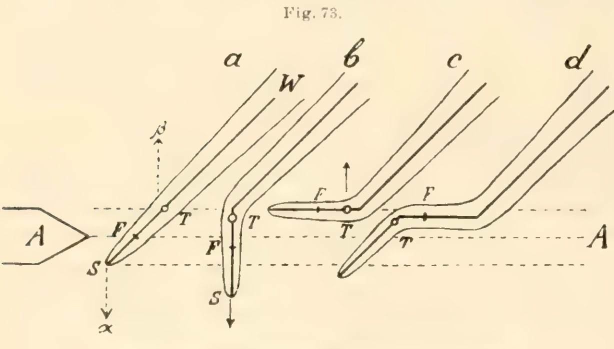
Die *Piccard*sche Anordnung war folgende (Fig. 72): An einem Rohr *(R)*, das um die fixe horizontale Achse *(AA)* mit Hilfe einer Übersetzung *(U)*, deren Schnurlauf zum Motor führt, drehbar angebracht ist, ist ein Drahtrahmen *(D)* fixiert. Er trägt einen Kork *(K)*, der zur Aufnahme eines Keimlings *(B)* dient. Er wird derart mit Hilfe von Nadeln fixiert, daß seine Wurzel schräg zur Klinostatenachse zu liegen kommt (Fig. 73), wodurch die Zentrifugalkraft mit ihrer Komponente α auf den Teil *FS* im entgegengesetzten Sinne einwirkt als die Komponente β auf den eigentlichen Wurzelkörper *W*. Der Punkt *F* liegt an der Grenze zwischen dem Wirkungsbereich der beiden Kraftsysteme. Durch eine, zum Teil mit feuchtem Filterpapier ausgekleidete Glocke *(G)*, welche sich an das Brett *P* anlehnt, wird ein feuchter Raum hergestellt, der die Wurzel vor dem Vertrocknen schützt.

Fig. 72.



*Piccard*sche Zentrifuge

Fig. 73.

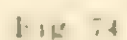


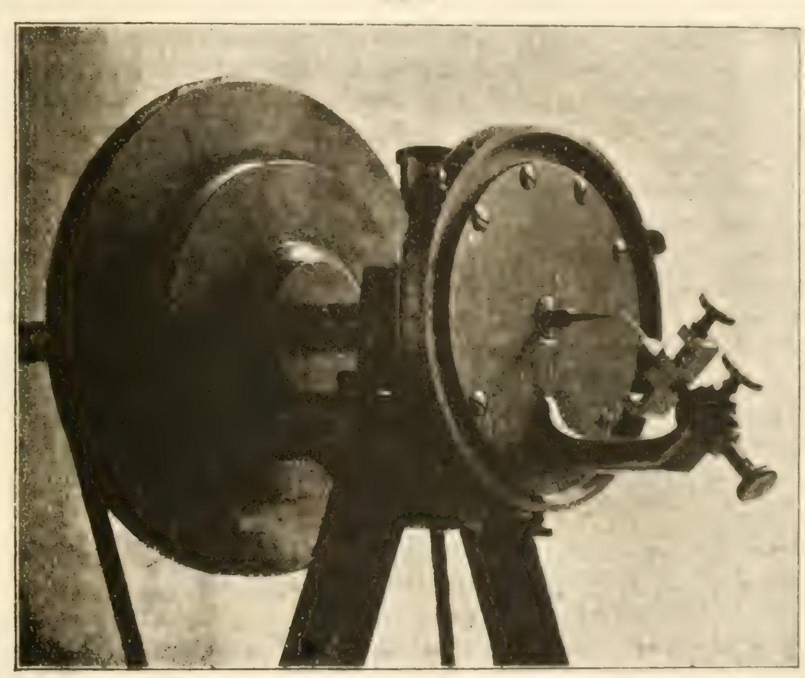
Schema zum *Piccard*schen Zentrifugenversuch

Zu berücksichtigen ist vor allem die ungleiche Wachstumsverteilung in der Wurzel: die maximale Zuwachszone liegt bekanntlich immer in einiger Entfernung von der Wurzelspitze, die am Längenwachstum nicht partizipiert. Es wird somit während des Versuches die Region *FS* ihre ursprüngliche Länge annähernd beibehalten, während *T* die Region des

maximalen Zuwachses darstellt. Die Verschiebung der ursprünglich bei I gelegenen Region infolge des Wachstums spielt jedoch bei kurzer Rotationsdauer keine Rolle.

Die schräge Einstellung der Wurzel gegen die Achse ist erforderlich, um eine seitliche Kraftkomponente zu erhalten, welche den Anstoß zu einer Krümmung gibt. Naturgemäß ist auf eine genaueste Zentrierung der Achse und Wurzel zu achten und sind Erschütterungen, wie sie durch den Gang des Motors leicht hervorgerufen werden können, nach Tunlichkeit zu vermeiden. Die Rotation wird bis zum Krümmungseintritt fortgesetzt oder





Modifizierte *Piccardsche* Zentrifuge. (Nach *Guttenberg*.)

es werden die Objekte nach 1/2–1stündiger Rotation auf den Klinostaten übertragen; die Geschwindigkeit soll nicht über 20 Touren betragen.

Nach demselben Prinzip, aber mit wesentlichen Verbesserungen, die einen solideren Bau und eine sicherere Zentrierung bezweckten, konstruierte später *Haberlandt*[1] und *Guttenberg*[2] gleichem Zwecke dienende Apparate. Zur Erläuterung des letzteren Apparates (konstruiert von Mechaniker *M. Moog*, Berlin), der wohl allen Anforderungen gerecht wird, sei noch folgendes

1) *G. Haberlandt*, Über die Verteilung der geotropischen Sensibilität in der Wurzel. Jahrb. f. wiss. Bot. **45**, S. 576 (1908).

2) *H. v. Guttenberg*, Über die Verteilung der geotropischen Empfindlichkeit in der Koleoptile der Gramineen. Jahrb. f. wiss. Bot. **50**, S. 289 (1911).

bemerkt (Fig. 74). Die Rotationsachse läuft in eine genau zentrierte konische Stahlspitze aus: der Keimling wird mit Hilfe einer Klemmvorrichtung an einem gebogenen Eisenarm fixiert, welcher seinerseits an einer massiven Gußeisenscheibe befestigt ist und an seinem freien Ende eine zylindrische Bohrung trägt, deren Achse die verlängerte Rotationsachse unter einem Winkel von 45° schneidet. Die Bohrung dient einem Metallstab als Führung, welcher die Klemmvorrichtung trägt.

Eine andere Form der Zentrierung hat *Jost*[1]) gewählt: zur Aufnahme der Keimpflanzen dienen kleine Rähmchen, welche einen Objektträger enthalten, dem auf der nach oben gewendeten Schmalseite ein Kork aufsitzt, auf welchem die Kotyledonen mit Nadeln und Gips unverrückbar festgehalten werden. Diese Rähmchen werden in einen Aluminiumrahmen eingesetzt, der unter einer Neigung von 45° zur Rotationsachse in einen Rezipienten eingeschoben wird. Der Keimling ist dabei so orientiert, daß die Fliehkraft auf die physiologisch gleichartigen „Flanken" einwirkt. Durch sechs längs der Seiten dieses Rahmens verteilte Zentrierschrauben wird die entsprechende Justierung des Rähmchens besorgt, wobei die richtige Einstellung mit Hilfe eines Horizontalmikroskopes mit Netzmikrometer kontrolliert wird, welches in der Verlängerung der horizontalen Achse des Rotationsapparates fix aufgestellt ist. Der aus Zinkblech hergestellte Rezipient (Dimension 9 : 4 : 10 *cm*) besitzt eine als Deckel abnehmbare Rückwand und eine zurückklappbare Seitenwand.

Bei Berechnung der Fliehkraftsgröße ist zu beachten, daß das Organ unter 45° zur Achse geneigt steht, somit nur die senkrecht zu diesem gerichtete Komponente als die Krümmung auslösend in Betracht kommt.

2. Bestimmung der Unterschiedsempfindlichkeit.

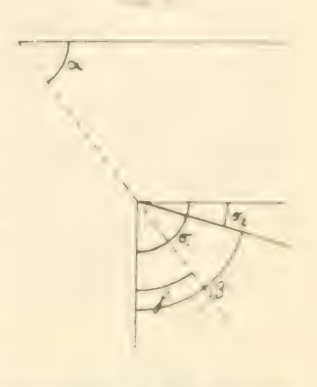
Die Ermittlung der Unterschiedsempfindlichkeit beruht auf der Bestimmung der Differenz in der Reizstärke, welche eben noch wahrgenommen wird, d. h. eine Reaktion auszulösen vermag. Unter der Voraussetzung, daß sich qualitativ gleiche gegensinnige Reize nach Maßgabe ihrer Intensitäten schwächen, läßt sich durch allmähliche Kompensation diejenige Reizdifferenz ermitteln, welche noch perzipiert wird, die Unterschiedsschwelle.

Die von *Fitting* (1905)[2]) ausgearbeitete Kompensationsmethode bedient sich des intermittierenden Klinostaten mit schräg gestellter Achse, wodurch es ermöglicht wird, beliebige Reizlagen miteinander zu kombinieren. Zu diesem Behufe wird die Klinostatenachse um einen Winkel gehoben oder gesenkt, welcher gleich ist der halben Summe derjenigen Winkel, welche die gewünschten Lagen mit der Horizontalen bilden, wobei die nach oben abweichenden Winkel mit +, die nach unten abweichenden mit — zu bezeichnen sind. Die Längsachse der Versuchspflanze wird hierauf in der

[1]) *L. Jost*, Studien über Geotropism. I. Zeitschr. f. Bot. 4. S. 168 (1912).
[2]) l. c. S. 225.

Richtung der einen gewünschten Lage, also unter einem Winkel gegen die Klinostatenachse befestigt. Bei der Rotation sind dann beide gewünschten Lagen miteinander kombiniert.

Sind z. B. (vgl. Fig. 75) σ_1 und σ_2 die zu kombinierenden Lagen, so wird die Klinostatenachse um den Winkel $\alpha = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$ geneigt und die Pflanze unter dem Winkel γ an der Achse befestigt, so daß sie also mit der Horizontalen den gewünschten Winkel σ_1 (im Beispiel senkrecht nach abwärts) bildet.



Um die Klinostatenachse in eine abwärts geneigte Lage zu bringen, wurden die Führungsschienen, in welchen der Deckel des *Pfeffer*schen Klinostaten läuft, verlängert. Beim älteren Modell muß der ganze Apparat geneigt und demgemäß auch mit Gewichten beschwert werden. Gute Befestigung der Töpfe im Topfhalter, genaue Einstellung und Zentrierung sind selbstverständliche Voraussetzungen. Mit Hilfe dieser Art der Klinostatendrehung wird es somit erreicht, daß die Schwerkraft auf die antagonistischen Flanken unter verschiedenen Winkeln einwirkt; durch gleichzeitige Anwendung des *Fitting*schen Ansatzstückes zur Erzielung intermittierender Reizung (vgl. S. 212) ist man in der Lage, die Expositionszeiten in den antagonistischen Stellungen beliebig zu variieren. Durch Ausprobieren ergibt sich die Differenz in der zugeführten Reizmenge, die eben noch perzipiert werden kann.

3. Bestimmung der Viskositätsänderung bei geotropischer Reizung

Im Anschlusse an die Studien *Heilbronns*[1]) hat *G. Weber*[2]) den Nachweis erbracht, daß die geotropische Reizung eine Veränderung und zwar eine Verringerung der Viskosität des Plasmas zur Folge hat. Die Viskositätsänderung ergibt sich aus der veränderten Sinkgeschwindigkeit der Statolithenstärke, ist somit am mikroskopischen Präparate zu untersuchen. Es werden Längsschnitte aus dem Epikotyl von Phaseolus multiflorus (dieses Objekt hat sich bisher am besten bewährt) angefertigt, welche noch intakte Zellen der Stärkescheide enthalten und in üblicher Weise auf dem Objektträger in Leitungswasser eingelegt. Mit einem Deckglas bedeckt bleiben sie in normaler Orientierung etwa 20 Minuten stehen, bis die auftretende Schockwirkung, welche sich in einer beträchtlichen Zu-

[1]) *A. Heilbronn*, Über Plasmaströmungen und deren Beziehung zur Bewegung umlagerungsfähiger Stärke. Ber. d. D. bot. Ges. **30** (1912); Derselbe, Zustand des Plasmas und Reizbarkeit. Jahrb. f. wiss. Bot. **54**, S. 357 (1914).

[2]) *G. Weber*, Änderung der Plasmaviskosität bei geotropischer Reizung. [illegible] **64**, S. 439 (1914); *G. u. Fr. Weber*, Jahrb. f. wiss. Bot. **57** (191[illegible]).

nahme der Plasmaviskosität äußert, erfahrungsgemäß ausgeklungen ist. Die Präparate gelangen dann auf den drehbaren Objekttisch des horizontal umgelegten Mikroskopes oder es wird das Mikroskop samt Präparat auf einer Drehscheibe mit horizontaler Achse befestigt. Nach Drehung um 180° läßt sich das Sinken der einseitig angesammelten Stärke auf die untere Querwand leicht beobachten. Mit Hilfe einer Stoppuhr wird nun die Zeit ermittelt, welche zum Durchfallen einer bestimmten Strecke, gemessen in Teilstrichen des Okularmikrometers, erforderlich ist, woraus sich die Fallgeschwindigkeit berechnet. Wird der Versuch in analoger Weise angestellt, nachdem die Präparate vorher eine entsprechende Zeit in der Reizlage verharrt haben, so läßt sich zahlenmäßig eine Zunahme der Sinkgeschwindigkeit, also eine Viskositätsabnahme, erweisen. Zur Bestimmung eignet sich nicht jede Zelle und nicht jedes Stärkekorn — über die erforderliche Auswahl vgl. die Originalarbeiten — weshalb es sich empfiehlt, die Messungen an ein- und demselben Stärkekorn durchzuführen. Da der Viskositätsgrad wesentlich von der Temperatur beeinflußt wird, ergeben nur unmittelbar nacheinander ausgeführte Versuche vergleichbare Resultate. Objekte, bei denen eine Plasmaströmung als Folge der geotropischen Reizung auftritt *(Heilbronn)*, sind für derartige Versuche ungeeignet.

4. Die Untersuchung der Veränderungen an antagonistischen Flanken.

Sollen die im Lauf der geotropischen Reaktion sich einstellenden Veränderungen untersucht werden, so bedarf es einer möglichst exakten Halbierung einer größeren Anzahl von Versuchspflanzen. *G. Kraus* [1] halbierte bei seinen Versuchen über Wasserverteilung die Stengel nach Entfernung der Blätter aus freier Hand. Dieselbe primitive Methode wurde auch späterhin bei Stamm- und Wurzelorganen [2] benützt, doch ist sie wenig befriedigend, da sie viel Zeit erfordert, ohne eine exakte Halbierung zu gewährleisten. Etwas bessere Ergebnisse erziele ich mit einer Art Mikrotom, das sich vertikal und horizontal stellen läßt, damit die Keimlinge beim Schneiden nicht aus ihrer Lage gebracht werden müssen. Die feine Messerklinge ist durch eine Mikrometerschraube höher und tiefer zu stellen, so daß sich ihre Stellung der wechselnden Dicke der Organe anpassen läßt. Wünschenswert wäre es, zahlreiche Objekte gleichzeitig halbieren zu können, was aber bei der wechselnden Dicke der Versuchsobjekte mit großen Schwierigkeiten verbunden ist.

[1] *G. Kraus*, Über die Wasserverteilung in der Pflanze. Festschr. d. Naturf. Ges. zu Halle (1879).

[2] *Fr. Czapek* u. *R. Bertel*, Oxydative Stoffwechselvorgänge bei pflanzlichen Reizreaktionen. Jahrb. f. wiss. Bot. **43**, S. 361 (1906). — *Grottian*, Beitr. zur Kenntnis des Geotropismus. In.-Diss. Dresden 1908. — *V. Grafe* u. *K. Linsbauer*, Zur Kenntnis der Stoffwechseländerungen bei geotropischer Reizung. Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. **118**, Abt. I, S. 907 (1909).

Die Bestimmung der Trockensubstanz, des Zuckergehaltes u. dgl. in den antagonistischen Hälften erfolgt nach den üblichen Methoden. Bezüglich *Czapeks* Methode der Antifermentreaktion muß auf das Original verwiesen werden.

C. Die geotropische Reaktion.

Die Reizerfolge der Schwerkraft, die ich in ihrer Gesamtheit als geische Effekte bezeichnen will, äußern sich in mannigfaltiger Weise; die geotropische Krümmung[1], die hier allein behandelt werden soll, stellt nur den auffälligsten und beststudierten Reaktionserfolg dar.

1. Messung und Darstellung der Reaktionsgröße.

Die Größe der geotropischen Krümmung kann nur ganz ungefähr durch den Winkel gemessen werden, den der gekrümmte Teil des Organs mit der Horizontalen bildet, da die Krümmung eine ganz allmähliche ist und der gekrümmte Teil keine Gerade bildet. *Sachs*[2]) bestimmte daher den Krümmungsradius und bediente sich hierzu eines Kartons oder einer Glas- oder Glimmerplatte, auf welche eine Anzahl konzentrischer Kreise von bekanntem Durchmesser aufgetragen (eingeritzt) waren (Zyklometer, Fig. 76); durch Auflegen auf den gekrümmten Pflanzenteil ermittelt man nun, welcher Kreis ungefähr der Krümmung der betreffenden Zone entspricht (l. c. 1888, S. 557).

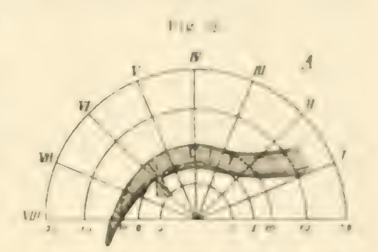


Fig. 76. Zyklometer [illegible]

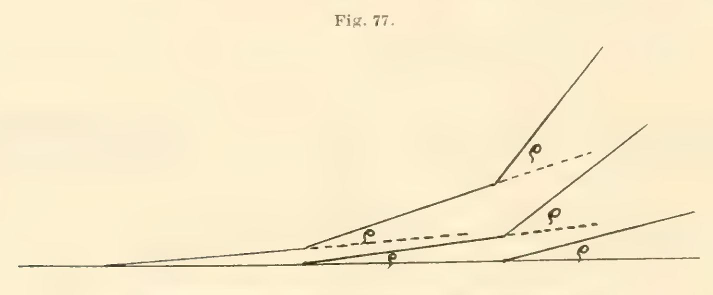
[1]) Es ist mitunter nicht leicht, geotropische von anderen, namentlich [illegible] Krümmungen zu unterscheiden, zumal, wie bereits erwähnt, auch auf dem Klinostaten unter Umständen eine geotropische Reaktion auftreten kann. Hier kann nur auf die wichtigste orientierende Literatur hingewiesen werden. Bezüglich der Unterscheidung geotropischer von autonomen Nutationen vgl. *Rutgers*, De invloed der temperatuur op den praesentatietijd bij Geotropie. Utrecht 1910, S. 54; *F. E. Krones*, Einfluß des Lichtes auf den Geotonus. Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. **123**, Abt. I, S. 14 (1914). — Über Geotropismus und Epinastie siehe *F. Noll*, Über heterogene Induktion. Leipzig 1892, S. 22; Derselbe, Eine neue Methode zur Untersuchung auf Epinastie. Flora. **77**, S. 357 (1893) und die Kritik der *Noll*schen Methodik bei *H. Kniep*, Über den Einfluß der Schwerkraft auf die Bewegungen der Laubblätter und die Frage der Epinastie. Jahrb. f. wiss. Bot., **48**, S. 1, bes. S. 10 ff. (1910). — Den Unterschied zwischen Geotropismus und vitaler Lastkrümmung behandeln *J. Wiesner*, Studien über den Einfluß der Schwerkraft auf die Richtung der Pflanzenorgane. Sitzber. d. kais. Akad. Wien, math.-nat. Kl. **111**, S. 733 (1902). — *L. v. Portheim*, Über den Einfluß der Schwerkraft auf die Richtung der Blüten. Ebenda. **113**, S. 619 (1904). — [illegible], Über den Geotropismus einiger Infloreszenzachsen und Blütenstiele. Beih. z. allg. Bot. 1. (1916).

[2]) *J. Sachs*, Über das Wachstum der Haupt- und Nebenwurzeln. Arb. d. Bot. Inst. Würzburg. **1**, S. 385 (1874); ferner **3**, S. 553 (1888).

Wesentlich genauer läßt sich natürlich die Erhebung (bzw. Senkung) der Spitze des gekrümmten Teiles über die Horizontale ermitteln[1], also die Höhe des rechtwinkligen Dreieckes, dessen Hypotenuse der aufgerichtete Pflanzenteil bildet; sie ist aber dem sin des Krümmungswinkels nur proportional, solange dieser klein ist. Zudem rückt die Krümmung mit der Zeit immer mehr gegen die Basis des Organs vor, während der Krümmungsbogen sich andauernd verändert. Es kann somit auch die Größe der Erhebung über die Horizontale kein Maß der Reaktionsgröße darstellen.

Tröndle[2] schlägt neuestens ein anderes Verfahren ein, das von folgender Vorstellung ausgeht. Man denke sich die geotropische Krümmung nicht allmählich fortschreitend, sondern ruckweise gegen die Basis hin, so daß erst eine Spitzenzone, dann immer weitere, gleich große Zonen von der Bewegung ergriffen werden; es geht dann die kontinuierliche Bogenkrümmung in eine gebrochene Linie über (Fig. 77). Der Winkel ρ, welcher eine Zone mit der geradlinigen Verlängerung der nächst tiefer gelegenen Zone bildet, der „geotropische Reaktionswinkel", bildet dann das Maß für die Krüm-

Fig. 77.



Geotropischer Reaktionswinkel (ρ). (Nach *Tröndle*).

mungsgröße dieser Zone, nicht hingegen der Winkel, den die Zone mit der Horizontalen einnimmt.

Die Durchführung wird praktisch in folgender Weise vorgenommen: Das Organ wird in Abständen (bei Keimlingen etwa 2 *mm*) mit feinen Tuschmarken versehen und horizontal gelegt. In bestimmten Intervallen legt man es auf weißes Zeichenpapier auf und trägt neben jeder Marke mit spitzem Bleistift einen Punkt auf. Die Punkte werden durch gerade Linien miteinander verbunden wie in Fig. 77 und die Reaktionswinkel mit dem Transporteur gemessen.

Über das Markieren und die Wachstumsmessung vgl. insbesondere *Luxburg*[3] sowie dieses Handbuch, Bd. 8. S. 222 (1915).

[1] Diese fortschreitende Erhebung läßt sich mit dem Horizontalmikroskop leicht verfolgen, namentlich wenn man über die Spitze des Sprosses eine Glaskapillare hängt, auf deren unteres, freies Ende scharf eingestellt werden kann.

[2] *A. Tröndle*, Der zeitliche Verlauf der geotropischen Reaktion etc. Jahrb. f. wiss. Bot. 52. S. 186 (1913).

[3] *v. Luxburg*, Untersuchungen über den Wachstumsverlauf bei der geotropischen Bewegung. Jahrb. f. wiss. Bot. 41. S. 399 (1905).

Zur Verfolgung von Geotorsionen und Torsionen überhaupt wird nach dem Vorgange von *Kolkwitz* [1]) eine haarfeine Glasnadel an das Organ geklebt und die Winkelbewegung mit dem Horizontalmikroskope beobachtet.

Zur objektiven Wiedergabe der tropistischen Krümmungen bedient man sich am einfachsten der photographischen Aufnahme, doch lassen sich die gewonnenen Bilder nur unter der nicht leicht zu realisierenden Voraussetzung zu nachträglichen Messungen auswerten, wenn alle perspektivischen Verkürzungen auf das sorgfältigste vermieden sind und das genaue Größenverhältnis zwischen Bild und Original bekannt ist. Wiedergabe desselben Objektes nach Art der kinematographischen Aufnahmen nur in größeren Intervallen wäre unter Umständen wertvoll, erfordert jedoch unverhältnismäßige Kosten und führt zu einer unerwünschten, aber kaum zu vermeidenden phototropischen Induktion.[2]) Eine größere Beachtung würde unseres Erachtens die Aufnahme des Schattenbildes verdienen, die sich einfach und mit geringen Mitteln durchführen läßt. Das Schattenbild wird nach *Krones* [3]) auf einer photographischen Negativplatte entworfen, die ebenso wie die Lichtquelle in stets gleichem Abstande von den Versuchsgefäßen aufgestellt ist. Um eine Störung durch phototropische Induktionen zu vermeiden, welche infolge der zur Aufnahme erforderlichen Beleuchtung auftreten könnten, erfolgt die Projektion senkrecht zur Richtung der geotropischen Induktion. Phototropische Nachwirkungen können jedoch mit Sicherheit vermieden werden, wenn zur Aufnahme eine entsprechend kurze Belichtung mit schwacher Lichtquelle benützt wird. Eine Unterexposition ist belanglos und bietet sogar den Vorteil, daß mehrere Schattenbilder desselben Objekts in Zwischenräumen übereinander aufgenommen werden können. Die Negative werden dann zweckmäßig mit dem Skioptikon vergrößert. Auf diesem Wege lassen sich Neigungswinkel von 0·5—1° sicher erkennen.

In der Regel bedient man sich zur Wiedergabe der Krümmungen der Zeichenskizze. Das gebräuchlichste Verfahren besteht im Anschlusse an *Rothert* [4]) darin, daß die Objekte sofort nach Abschluß des Versuches abgeschnitten und nach Entfernung der überflüssigen und störenden Organe (Blätter, Sprosse) auf einen Zeichenkarton aufgelegt werden, worauf mit scharfem Bleistift der konkave Kontour nachgezogen wird. Soll das Objekt noch weiter verwendet werden, so wird ein Stück steifen Kartons angelegt und die abgezeichnete Kontur solange verbessert, bis sie beim neuer-

[1]) *R. Kolkwitz*, Beitr. zur Mechanik d. Windens. Ber. d. D. bot. Ges. [illegible] (1895).

[2]) Neuestens hat *H. Lundegårdh* („Die Ursachen der Plagiotropie und die Reizbewegungen der Nebenwurzeln", Lunds Univ. Årsskrift, N. F., Avd. 2, 13 [illegible]) eine schöne Methode zur automatischen Registrierung geotropischer Krümmungen angegeben, auf die hier nachträglich noch besonders verwiesen sei. (Anm. nach dem Drucke.)

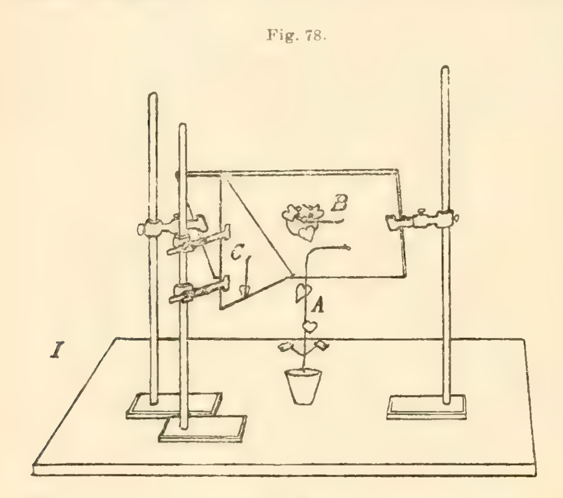
[3]) *F. E. Krones*, Einfluß des Lichtes auf den Geotropismus. Sitzber. d. kais. Akad. Wien, math.-nat. Kl. 123, Abt. I, S. 801 (1914). — Vgl. auch van der Wolk, Investigation on the transmission of light stimuli in the seedlings of Avena. Nymegen 1912.

[4]) *W. Rothert*, Über Heliotropismus. Cohn, Beitr. z. Biol. d. Pfl. 7, Sep.-Abdr. S. 24 (1894).

lichen Auflegen mit dem Objekte genau zusammenfällt. Die konvexe Kontur wird in die Skizze mit freier Hand nachgetragen. Empfehlenswert ist auch die Aufnahme mittelst Zeichenapparates „für schwache Vergrößerungen" oder an dessen Stelle ein schwach vergrößerndes Mikroskop mit aufgesetztem *Abbé*schen Zeichenapparat. Man bringt in diesem Falle die Objekte auf den mit schwarzem Papier bedeckten Objekttisch und zeichnet nach scharfer Einstellung der Zeichenfeder die Kontur mit weißer Tinte auf schwarze Unterlage.[1] Natürlich müssen sich die Objekte stets in genau gleichem Abstande vom Objektiv befinden, da sonst beträchtliche Fehler entstehen könnten.

Handelt es sich um die Wiedergabe der räumlichen Orientierung eines Organs. z. B. der Sproß- oder Blattlage, dann bedarf es natürlich dreier senkrecht gegeneinander orientierter Aufnahmen. *Bremekamp*[2]) bedient sich zur Erlangung genauer Projektionen in einem solchen Falle einer zur Camera obscura gemachten größeren photographischen Kamera. Die Zeichnungen werden direkt auf der Mattscheibe angefertigt und dann auf Pauspapier übertragen. Durch Verwendung zweier senkrecht gegeneinander orientierter Spiegel *B* und *C* (Fig. 78), die zur Achse des photographischen Apparates im Winkel von 45° geneigt sind, ist man in der Lage, mit einer Kamera alle drei erforderlichen Projektionen zu skizzieren.

Fig. 78.



Darstellung der Lage eines Sproßgipfels durch Spiegelprojektion. (Nach *Bremekamp*.)

2. Ermittlung der Arbeitsleistung bei geotropischer Krümmung.

Die Tatsache, daß bei der geotropischen Abwärtskrümmung der Wurzel eine ansehnliche Arbeit geleistet werden kann, läßt sich experimentell in verschiedener Weise demonstrieren. Die üblichen Methoden sind:

a) Der *Sachs*sche Quecksilberversuch[3]): In einer Kristallisierschale, welche mit Quecksilber gefüllt ist, wird ein Keimling (Faba, Pha-

[1]) *Graf H. Luxburg*, Untersuchungen über Wachstumsverlauf bei der geotropischen Bewegung. Jahrb. f. wiss. Bot. **41**. S. 399, bes. S. 407 (1905). — *S. V. Simon*, Untersuchungen über den autotropischen Ausgleich geotropischer und mechanischer Krümmungen der Wurzeln. Ebenda. **51**. S. 81 bes. S. 86 (1912).

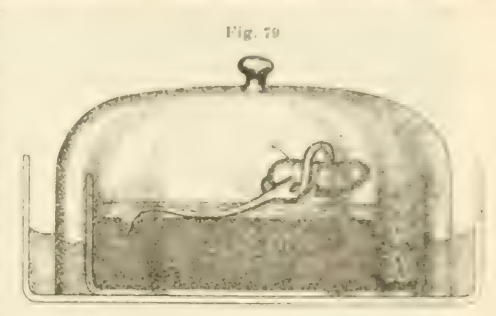
[2]) *C. E. B. Bremekamp*, Die rotierende Nutation und der Geotropismus der Windepflanzen. Extr. du Rec. des trav. bot. Néerlandais. **9**. Sep.-Abdr. S. 23 (1912).

[3]) *Sachs*, l. c. S. 451 (1874).

seolus) an einem an der Seitenwand festgekitteten Kork derart mit Nadeln fixiert, daß die Flanke der Keimwurzel knapp oberhalb des Quecksilberniveaus zu liegen kommt. Um die schädlichen Dämpfe des Quecksilbers auszuschließen, überschichtet man es einige Millimeter hoch mit Wasser. Die Kotyledonen werden mit nassem Filterpapier umhüllt und das Ganze mit einem Sturz bedeckt. Die sich krümmende Wurzel dringt deutlich in das Quecksilber ein (Fig. 79).

b) Der *Johnson*sche Versuch: Über die Spitze einer horizontal orientierten Keimwurzel wird eine Fadenschlinge gelegt, die mit dem einen Arm eines doppelarmigen Hebels (primitiver Wage) in Verbindung steht.[1] Bei der Abwärtskrümmung vermag die Wurzel ein ansehnliches Gegengewicht zu heben. Um ein Vertrocknen der Wurzel zu verhindern, muß der Versuch analog wie der vorige im feuchten Raume durchgeführt werden oder es wird der Keimling direkt unter Wasser fixiert.

Fig. 79.



*Sachs*scher Quecksilberversuch.
(Aus *K. u. L. Linsbauer*, Vorschule der Pflanzenphysiologie.)

c) Die Wurzelwage. Um eine Vorstellung über die Größe des Druckes zu erhalten, welcher durch die geotropische Krümmung geleistet wird, kann man die sich krümmende Wurzel direkt gegen eine Wagschale wirken lassen. *Wiesner* benützte hierzu eine entsprechend adaptierte Federwage[2] und drückt die Leistung der Wurzel in Grammen aus. Die ganze Wage wird im feuchten Raume aufgestellt.

E. Giltay[3] (l. c. S. 328) verwendet neuestens zu diesem Versuche eine gewöhnliche Wage („Studentenwage" von *Becker*). An Stelle der einen Wagschale wird eine Aluminiumstange eingehängt, welche unten eine Verbreiterung besitzt, auf welche die horizontale Wurzel zu liegen kommt; zwei seitlich angebrachte Glasplättchen sollen das seitliche Ausweichen der Wurzeln verhindern. An der Verbreiterung hängt unterseits ein Kupfergewicht, so daß die Wurzel verhindert wird, den Aluminiumstab seitlich zu verschieben. Die ganze Vorrichtung wird austariert; ihr unteres Ende hängt in eine parallelepipedische Glasdose, deren Boden zur Herstellung des erforderlichen feuchten Raumes mit Wasser bedeckt ist. An der Unterseite des Deckels ist ein Kork zur Aufnahme des Keimlings angekittet. Die Kotyledonen werden mehrfach mit einem Baumwollfaden umwunden, dessen Enden ins Wasser tauchen und die nötige Feuchtigkeit zuführen. Auf der Gegenseite der Wage wird ein Übergewicht aufgelegt (Fig. 80).

[1] Man kann natürlich die Schnur ebensogut über eine Rolle laufen lassen.

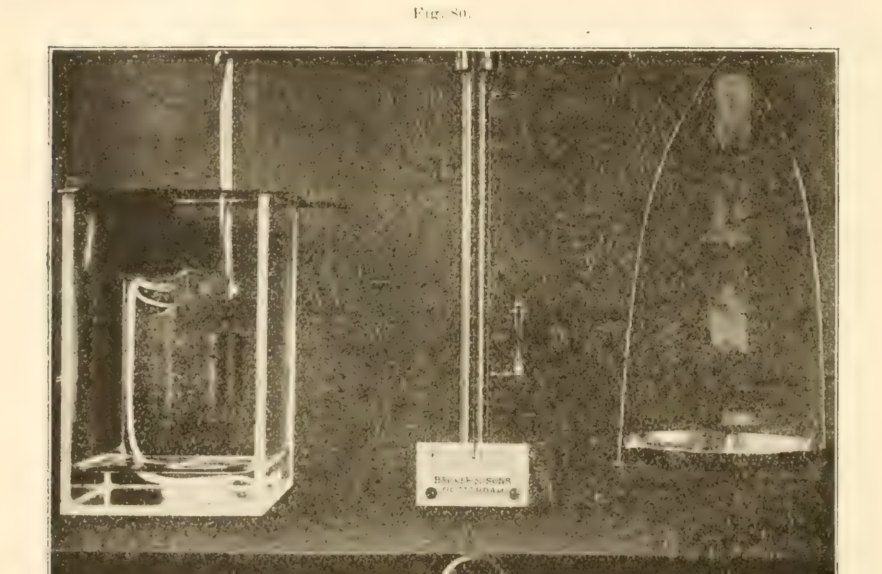
[2] *J. Wiesner*, Das Bewegungsvermögen der Pflanzen, Wien 1881, S. [illegible]

[3] *E. Giltay*, Betrachtungen und Versuche über Grundfragen beim Geotropismus der Wurzeln. Z. f. B. 2, S. 305 (1910).

Bei negativ geotropischen Organen kann man die Größe der Arbeitsleistung einfach durch Anhängen von Gewichten veranschaulichen.

d) Das Hebeldynamometer *Pfeffers.*[1] Dieses vielfach verwendete Instrument (Fig. 81) besteht aus einer Messingsäule *s*, auf welcher eine durch die Schraube *r* verschiebbare Hülse angebracht ist, welches einen Gradbogen und einen auf einer Schneide ruhenden ungleicharmigen Hebel trägt. Der längere horizontale Hebelarm *h* (110 *mm*) spielt auf dem Index des Gradbogens, gegen den kürzeren Arm h^1 drückt das sich krümmende Organ, wobei der abwärts gerichtete, ausschraubbare Stab *p* aus der Vertikalen gebracht wird; die Kraft, mit welcher er seiner Gleich-

Fig. 80.



Wurzelwage nach *Giltay*

gewichtslage zustrebt, wächst mit dem Sinus des Ausbiegungswinkels. Die Größe des Ausschlages ist dadurch regulierbar, daß an Stelle von *p* verschieden lange und schwere Stäbe eingesetzt und eventuell noch Gewichte angebracht werden können.

e) Pfeffers Druckfeder[2], bei welcher der Widerstand durch Spannung einer Feder erzielt wird, kann gleichfalls mit Vorteil zu derartigen Versuchen herangezogen werden. Ich entnehme die knappe Beschreibung

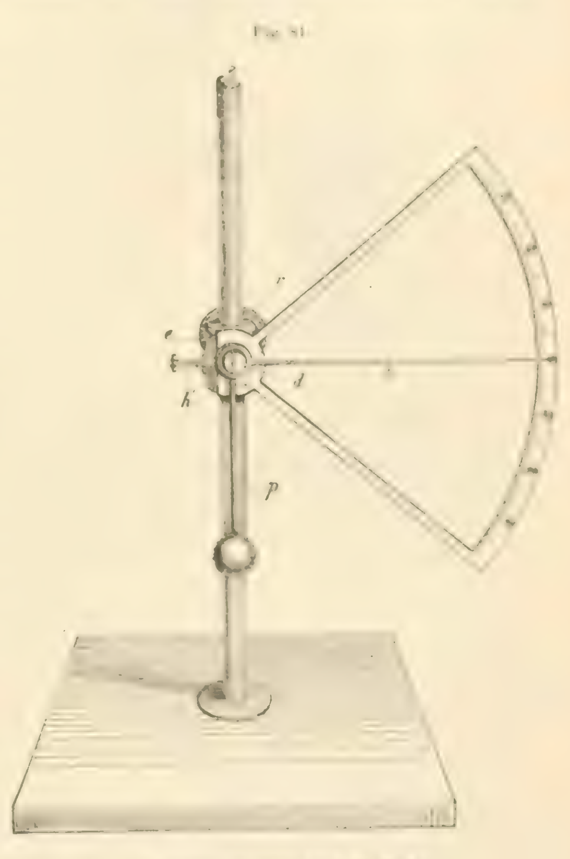
---

[1] *W. Pfeffer*, Die periodischen Bewegungen der Blattorgane. Leipzig 1875. S. 9.

[2] *W. Pfeffer*, Druck- und Arbeitsleistung durch wachsende Pflanzen. Abh. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **20**. S. 250 (1893); Derselbe, Pflanzenphysiologie. **2**. S. 146. Leipzig (1904). S. auch *Meischke*, S. 345. Zit. unten.

des Apparates (Fig. 82) *Pfeffers* Physiologie). Die Wurzel *w* der Keimpflanze, welche derartig in einen Topf mit feuchten Sägespänen eingesetzt ist, daß sie ein Stück aus dem Abflußloche hervorsteht, ist im Gipsguß *c* eingeschlossen. Die Wurzelspitze ist von einem separierten Gipsguß *d* umhüllt, auf den die wachsende Wurzel einen Druck ausübt, welcher gegen die Feder *f* wirkt. Die Größe der Kompression ergibt sich aus der Entfernung der Nadelspitzen *i*, welche mit dem Horizontalmikroskop (Meßfernrohr) ermittelt wird. Bei Versuchsbeginn läßt sich durch die angebrachten Schrauben der gewünschte Druck herstellen, auch können die Federn ausgewechselt werden. Der Apparat läßt sich bei Modifikation der Versuchsanordnung auch zur Messung des Querdruckes verwenden.

Fig. 83.



[illegible] nach W. Pfeffer.

Die bloße Ermittlung des Druckes, mit welchem ein sich krümmendes Organ gegen ein Widerlager wirkt, bzw. jener Druckgröße, welche zur Äquilibrierung dieser Krümmungsenergie erforderlich ist, bestimmt an sich noch nicht die Größe der Außenleistung von Seite der aktiven, d. h. der die Krümmung veranlassenden Elemente. Diese Leistung nimmt mit der Zunahme der passiven Elemente (mit Abnahme des aktiven Querschnitts) zu und hängt ferner ab von der Lage der aktiven Elemente in bezug auf die neutrale Achse.[1])

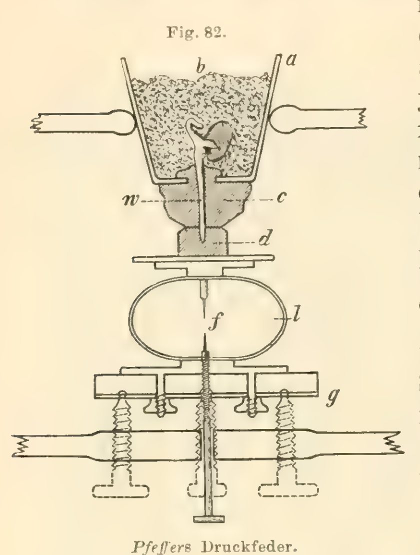
Meischke[2]) bestimmt daher im Anschluß an *Pfeffer* zur Ermittlung der mit der geotropischen Krümmung verbundenen Außenleistung die Höhe der Last, „die für die jeweilig arbeitenden Zonen als statisches Moment in Betracht kommt“, bezogen auf einen Hebelarm von 1 *mm* Länge (l. c.

[1]) *W. Pfeffer*, Phys. 2. S. 659.

[2]) *P. Meischke*, Über die Arbeitsleistung der Pflanze bei der geotropischen Krümmung. Jahrb. f. wiss. Bot. 33. S. 337 (1899).

S. 345). Zur Bestimmung des statischen Momentes ermittelt man den Schwerpunkt des Organs und dessen Gesamtgewicht. Das Produkt aus Gewicht und Abstand des Schwerpunktes von der Basis ist das gesuchte statische Moment. Die Lage des Schwerpunktes läßt sich bei größeren Pflanzenteilen durch einfaches Ausbalancieren auf einer Schneide finden. Bei kleineren Objekten geht *Meischke* in folgender Weise vor. An dem Ende eines Wagebalkens wird nach Entfernung der Wageschale ein Glasröhrchen befestigt und das Gleichgewicht durch ein angehängtes Gläschen mit Tara hergestellt. Für Objekte von geringerem Durchmesser konnte noch eine zweite Glasröhre in die erste eingeschoben werden, welche das Objekt aufnahm. Nach Einschieben des Objektes wird nun dessen Gewicht p_1, ferner der Abstand des der Wagezunge näherliegenden Endes von dieser (l^1) und die Länge des ganzen Wagebalkens (l) bestimmt. Die Entfernung des Schwerpunktes x von der Basis berechnet sich dann nach der Formel $x = \frac{pl - p_1 l_1}{p_1}$, wobei p_1 das absolute Gewicht des Sprosses darstellt. Das statische Moment (m) bezüglich der Grundzone für einen 1 *mm* langen Hebelarm ist dann $m = pl - p_1 l_1$.

Fig. 82.



Pfeffers Druckfeder.

Ist die Arbeitsverteilung auf dem Querschnitte nicht bekannt — Lage und Größe des inaktiven Teils ist zumeist nicht oder nur annähernd zu ermitteln — so berechnet man die Leistung auf 1 mm^2 des Querschnittes.[1])

3. Hemmung der Reaktion.

Zur Durchführung der geotropischen Reizung über die Präsentationszeit hinaus oder zur Untersuchung des Abklingens stattgehabter Reizung müssen die Organe mechanisch oder in anderer Weise an der Ausführung der Krümmung verhindert werden. Nur selten wird es genügen, das Organ durch einfaches Festbinden in seiner Lage zu halten oder durch übergeschobene Glasröhrchen in der Zwangslage zu fixieren, da dabei doch gewöhnlich hinreichender Spielraum zu seitlichem Ausweichen verbleibt. Gute Erfolge erzielte ich dagegen durch sanftes Einklemmen zwischen zwei Kautschukplatten, die auf Holzbrettchen befestigt waren. *Ohno*[2]) (S. 630)

---

[1]) Über die Details der Methode vgl. *Meischke,* l. c. S. 345 und *Pfeffer,* Druck und Arbeitsleistung, l. c. S. 247, 250, 388.

[2]) *N. Ohno,* Über das Abklingen von geotropischen und heliotropischen Reizvorgängen. Jahrb. f. wiss. Bot. 45. S. 601 (1908).

führt Wurzeln zwischen zwei durch Kautschukbänder zusammengehaltene Objektträger ein, deren Abstand durch seitlich eingelegte kleine Holzkeile entsprechend reguliert werden kann, so daß die Wurzel der Glasplatte dicht anliegt, ohne gequetscht zu werden. In anderen Fällen wird das Krümmungsbestreben durch Gegengewichte ausgeglichen, die an einem Faden befestigt sind, dessen eines Ende als Schlinge um das Organ gelegt wird; durch Anbringung von Rollen, über welche der Faden geleitet wird, läßt sich die Angriffsrichtung nach Belieben abändern.

Für die meisten Zwecke bewährt sich jedoch am besten zur Erzielung einer **mechanischen Hemmung** der **Gipsverband**, welcher von *Pfeffer* [1] in die physiologische Technik eingeführt wurde. Sein Vorzug liegt darin, daß er sich dem Objekte allseitig innigst anschmiegt und schnell erstarrt, ohne es zu schädigen; ein vollkommener Verband verhindert indessen auch das Längenwachstum.

Der Gipsbrei wird unter Verwendung annähernd gleicher Teile gebrannten Gipses und Wasser hergestellt; er soll in 2—3 Minuten dickflüssig und nach 6—10 Minuten hart werden. [2] Die Gußform ist fallweise dem Objekt anzupassen und hat sich nach dem speziellen Zweck zu richten. Dementsprechend fertigt man Zylinder, Ringe u. dgl. aus Schreibpapier an, das entsprechend zugeschnitten und zusammengeklebt wird. Nach dem Erhärten wird die Papierhülle nach Einbringen in Wasser entfernt. Zur Herstellung von lokalen Gipsverbänden wird man die Gußform unter Zuhilfenahme von Pappe, Korken u. dgl. zurichten. Unter Umständen empfiehlt *Pfeffer*, die Objekte in etwas Gipsbrei zwischen zwei Glasplatten zu bringen und diese gegeneinander zu drücken, bis die Objekte der Wand ganz oder annähernd anliegen; die Glasplatten werden mit Gummiringen, Klemmen u. dgl. zusammengehalten und lassen sich auch leicht abnehmen. Je nach Bedürfnis werden die Gipsblöcke mit den Objekten unter Wasser gebracht oder durch Einstellen in Wasser oder Umwickeln mit nassem Fließpapier feucht erhalten.

Das Befreien der Objekte von der Gipshülle muß naturgemäß mit großer Sorgfalt geschehen, um Verletzungen zu vermeiden. Soll etwa ein Stengel von seiner Hülle befreit werden, so wird der Gips allmählich derartig zweiseitig weggeschnitten, daß eine Gipsplatte entsteht, die sich dann leicht zerbrechen läßt. Bei Wurzeln, deren Spitze gleichfalls von Gips umhüllt sind, verfährt *Pfeffer* derart, daß sie zunächst in eine Gipsplatte eingebettet werden. Nach dem Erstarren wird sie der Wurzel entsprechend geformt und nun mit weiterer Gipsmasse, die mit Frankfurter Schwarz grau gefärbt ist, zylindrisch umhüllt. Beim Ablösen wird die graue Hüllmasse von der Basis her solange abgetragen, bis die weiße Gipsplatte

[1] *W. Pfeffer*, Druck- und Arbeitsleistung durch wachsende Pflanzen. Kgl. sächs. Akad. d. Wiss. **20**. S. 238 (1893).

[2] Das geeignetste Mischungsverhältnis hängt von der Art des verwendeten Gipses ab; für zarte Objekte ist feinster Stuckgips, für größere gewöhnlicher käuflicher Gips zu verwenden.

sichtbar wird. Nun werden die beiden Schmalseiten der Platte freigelegt und die Gipsplatte nach Einlegen in Wasser vorsichtig zerbrochen. Soll ein Sprengen des Gipsmantels durch das wachsende Organ vermieden werden, so muß dessen Durchmesser ziemlich beträchtlich sein: so verlangt eine Wurzel von Vicia Faba einen Zylindermantel von 1—1·5 *cm* Durchmesser. Kräftigere Pflanzenteile erfordern eine entsprechende Verstärkung durch Bindfaden, verzinnten Eisendraht u. dgl.

Nordhausen[1]) erleichtert die Entfernung der Gipshülle durch eine etwas modifizierte Verbandtechnik. Das Objekt (Wurzel) wird auf einen dünnen Glasstreifen mit abgeschliffenen Rändern aufgelegt, welcher auf Tonfüßchen von 1—1·5 *cm* Höhe auf einer horizontalen Glasunterlage ruht. Mit einem Guß wird das Ganze in Gips eingeschlossen, eventuell nachdem ein zweiter Glasstreifen auf das Objekt gelegt worden ist, so daß es sich jetzt zwischen beiden Glas-(oder Glimmer)-plättchen befindet. Die spätere Entfernung des Gipses ist dann leicht ohne Schaden möglich.

Zur Verhinderung der Reaktion durch niedere Temperatur werden die geotropisch induzierten Pflanzen in entsprechenden Rezipienten in feuchter Luft einer Temperatur von 0°—1·5° C gebracht, welche den Eintritt der Reaktion verhindert, ohne das normale Wachstum bei späterer Wiederherstellung normaler Bedingungen zu beeinträchtigen (*Czapek* l. c. S. 272 [1895]. — *N. Ohno*, S. 606 [1908]). Topfpflanzen sind zu derartigen Versuchen weniger geeignet, da der Temperaturausgleich in diesem Falle längere Zeit beansprucht.

Über die Einwirkung von Sauerstoffentziehung[2]) ist in methodischer Hinsicht nicht viel zn sagen. Topfkulturen sind in diesem Falle unverwendbar, weil sich die Luft aus der Erde und dem porösen Ton nur schwer evakuieren läßt. Die Objekte werden am besten nach dem Vorgange von *Correns* (l. c. S. 131) in kleinen Reagensgläsern durch Wattepfropfe oder dgl. in ihrer Lage fixiert in den Rezipienten eingestellt oder in diesem auf feuchtem Filterpapier direkt zum Keimen gebracht. Da die Rezipienten zur Vornahme der Reizung horizontal gelegt werden müssen, eignen sich für diese Zwecke weithalsige Standgläser, die mit Kautschukpfropfen verschlossen werden, besser als die gewöhnlichen, aufgeschliffenen Glocken der Luftpumpen. Die Rezipienten können nach dem Evakuieren mit einem indifferenten Gas, gereinigtem Stickstoff oder Wasserstoff gefüllt und abgesperrt unter Wasser horizontal gelegt werden.

Narkotika läßt man natürlich in ähnlicher Weise in geschlossenen Rezipienten auf die Objekte einwirken (*Czapek*, S. 199 [1898][3]); *Ohno*, S. 627 [1908]). Um eine lokalisierte Wirkung zu erzielen, wird die zu behandelnde Stelle in ein Glasrohr luftdicht eingeschlossen. *Miche*[4]) (l. c. S. 557) bedient sich für ähnliche Zwecke eines T-Rohrs, durch dessen Seitenarm das zu prüfende Gasgemenge zugeführt wird; an ein in die untere Dichtung eingeführtes Glasröhrchen wird die Saugpumpe angeschaltet.

[1]) *M. Nordhausen*, Über Richtung und Wachstum der Seitenwurzeln. Jahrb. f. wiss. Bot. **44**. S. 576 (1907). Anm. — Daselbst auch Erfahrungen über die Wirkung von Ton als Verbandmittel vgl. S. 581.

[2]) *C. Correns*, Über die Abhängigkeit der Reizerscheinungen höherer Pflanzen von der Gegenwart freien Sauerstoffes. Flora. S. 87 (1892); — *F. Czapek* (1895); — *N. Ohno* (1908). Vgl. auch *Arp. v. Páal*, Jahrb. f. wiss. Bot. **50** (1912). — Die neueste Arbeit über diesen Gegenstand von *U. P. van Ameijden* (Geotropie en Phototropie bij Afwezigheid van vrije Zuurstof, Amsterdam 1917) konnte keine Berücksichtigung mehr finden.

[3]) *Fr. Czapek*, Weitere Beiträge zur Kenntnis der geotrop. Reizbewegungen. Jahrb. f. wiss. Bot. **32**. S. 175 (1898).

[4]) *H. Miche*, Über korrelative Beeinflussung des Geotropismus einer Gelenkpflanze. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. **37**. S. 527 (1902).

D. Bestimmung der geotropischen Reizmomente.

1. Perzeptionszeit.

Fassen wir mit *Fitting* (1905, S. 285) die Perzeptionszeit als jene minimale Zeitdauer auf, welche dazu erforderlich ist, daß eine Pflanze eine Ablenkung aus der normalen Ruhelage überhaupt empfindet, so ist eine unmittelbare Bestimmung von vornherein unmöglich, da ein Einzelimpuls von so kurzer Dauer an sich überhaupt noch keine Reaktion auslöst. Sie läßt sich im Prinzipe nur durch Summation intermittierender Reize mit Hilfe des intermittierenden Klinostaten (s. S. 212) bestimmen. Die Perzeptionszeit wäre erreicht, wenn die Einzelimpulse so kurz wären, daß sie auch bei hinreichend schneller Aufeinanderfolge keinen Effekt mehr auslösen. Ein derartiger Schwellenwert ließ sich jedoch bisher nicht ermitteln.

2. Präsentationszeit.

Unter Präsentationszeit versteht man die kürzeste Induktionszeit, bei welcher eben noch eine geotropische Nachkrümmung zu erzielen ist (*Czapek*, 1898, S. 181). Praktisch geht man in der Weise vor, daß man zunächst von Induktionszeiten ausgeht, bei welchen sicher eine geotropische Nachwirkung bei sämtlichen Versuchsobjekten zu erwarten ist, und durch allmähliche Einengung die Zeit ermittelt, welche hinreicht, daß sich bei mehr als der Hälfte der Pflanzen eben noch eine Nachwirkung bemerkbar macht (*Bach*[1]) l. c. S. 62). Zur Erläuterung diene ein der Arbeit von *Bach* entnommenes Beispiel (Epikotyle von Phaseolus multiflorus):

Dauer der Induktionszeit . .	17	7	6	5	4	3	Minuten
Zahl der geprüften Pflanzen .	10	21	8	9	15	4	
„ „ gekrümmten Pflanzen	10	16	7	8	13	2	

Präsentationszeit 3—4 Minuten.

Meines Erachtens kann man auch unter Umständen zweckmäßig in der Weise vorgehen, daß man die Prozente der bei verschiedenen Induktionszeiten gekrümmten Objekte auf die Ordinate, die zugehörigen Induktionszeiten auf die Abszisse eines Koordinatensystems aufträgt und durch Inter- (bzw. Extra-)polation den Kurvenpunkt ermittelt, bei welchem eben 50% eine Nachwirkung erwarten lassen (mittlere Präsentationszeit[2]). Bei der großen Empfindlichkeit der Objekte sind bei Präsentationszeitbestimmungen phototropische Induktionen auf das sorgfältigste zu vermeiden und nur tadellos gerade Objekte zu verwenden; die Temperaturverhältnisse sind von maßgebendem Einfluß für die absolute Höhe der erhaltenen Zeitwerte. Wegen der starken individuellen Schwankungen ist stets das Mittel

[1]) *H. Bach*, Über die Abhängigkeit der geotropischen Präsentations- und Reaktionszeit usw. Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 44, S. 57 (1907).

[2]) *Fr. E. Krones*, Einfluß des Lichtes auf den Geotropismus. Sitzber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. 123, S. 801 (1914).

aus mehreren Bestimmungen zu bilden. Da schwache Nachwirkungskrümmungen in kurzer Zeit wieder zurückgehen, ist die Kontrolle in kurzen Intervallen (bei inaktivem Lichte) vorzunehmen und solange fortzusetzen, bis erfahrungsgemäß keine Krümmungen mehr zu erwarten sind; in der kritischen Periode wird die Kontrolle alle 5 Minuten oder selbst noch in kürzeren Abständen vorgenommen werden müssen.

Eine Beobachtung des Krümmungseintrittes mittelst Horizontalmikroskopes bietet keinen weiteren Vorteil: tritt eine solche als Nachwirkung auf, dann verstärkt sie sich in einiger Zeit auch soweit, daß sie der Beobachtung mit freiem Auge nicht entgeht. Wenn möglich, wird man die Objekte nach der geotropischen Induktion auf den Klinostaten bringen und die Nachkrümmung während der Rotation vor sich gehen lassen, um eine geotropische Gegenwirkung auszuschließen, doch setzt die Nachkrümmung nach *Rutten-Pekelharing* [1]) im allgemeinen nicht merklich schwächer oder später ein, wenn Keimlinge nach erfolgter Induktion in die vertikale Ruhelage gebracht werden. [2])

Ist für ein Objekt die Präsentationszeit t für eine bestimmte Intensität i ermittelt, so läßt sie sich innerhalb gewisser Grenzen auf Grund des Reizimengengesetzes für jede andere Intensität nach der Formel $it = \text{konst.}$ berechnen.

3. Die kritische Zeit,

„diejenige minimale Reizdauer, die in ihrer Wirkung (Reaktion) durch eine darauffolgende gleichlange gegensinnige Reizung nicht mehr aufgehoben wird" (*Zielinski*, S. 87 [3]), wird in analoger Weise wie die Präsentationszeit bestimmt: auf zwei gleichlange gegensinnige Reizungen folgt die Rotation am Klinostaten um die horizontale Achse. Als kritische Zeit gilt jene, bei welcher mehr als die Hälfte der Versuchsobjekte eine Nachwirkung erkennen lassen.

4. Relaxationsindex.

Einen gewissen Einblick in das Abklingen der geotropischen Erregung gewinnen wir durch Ermittlung des Relaxationsindex, d. h. jener Zeitdauer, die nötig ist, „bis die auf die Reaktion hinzielenden Vorgänge bzw. die Reaktionsvorgänge selbst nach Beseitigung des Reizanlasses gerade soweit ausklingen, daß bei intermittierender Wiederholung gleicher Rei-

[1]) l. c. S. 19.

[2]) Werden die in horizontaler Exposition geotropisch induzierten Objekte der Klinostatenrotation unterworfen, so muß die Rotation aus der entgegengesetzten Horizontallage — also nach Drehung der Keimlinge um 180° — beginnen, da sonst die Reizung noch über den Rotationsbeginn hinaus verlängert wird. [Vgl. *F. Zielinski*, l. c. S. 88 (1911); s. auch *J. Buder*, Untersuchungen zur Statolithenhypothese. Ber. d. D. bot. Ges. **26**. S. 162 (1908)]. — Bezüglich der Ermittlung der Krümmung vgl. auch unter Bestimmung der Reaktionsgröße.

[3]) *F. Zielinski*, Über die gegenseitige Abhängigkeit geotropischer Reizmomente. Z. f. B. **3**. S. 81 (1911).

zungen eine geotropische Krümmung nicht mehr eintritt oder die erzielte geotropische Krümmung nicht dauernd verstärkt wird" (*Fitting*[1] l. c. S. 334 u. 341).

Zur Ermittlung dieses Verhältnisses zwischen Reizdauer und Ruhepause bedient man sich des intermittierenden Klinostaten. Die Objekte werden intermittierend (in Horizontalstellung oder der gewünschten Neigung) geotropisch gereizt und in den Intervallen in die vertikale Ruhelage gebracht; durch allmähliche Verlängerung der Intervalle wird das Zeitverhältnis festgestellt, bei welchem eine geotropische Nachwirkung eben beginnt. *Zielinski*[2] zieht es hingegen vor (l. c. S. 91), die Objekte in den Intervallen der Rotation um die horizontale Klinostatenachse auszusetzen. Bei Verwendung des *Pfeffer*schen Klinostaten gestaltet sich der Versuch einfach so, daß zur Reizung die Klinostatenachse im Universalgelenk gelockert und die Topfscheibe bei horizontaler Lagerung der Organe fixiert wird, während das Uhrwerk weiterläuft; nach Ablauf der Reizzeit läßt man die Rotation von der entgegengesetzten Lage der Organe ausgehend wieder einsetzen.

5. Die Reaktions- und Transmissionszeit.

Wir definieren die Reaktionszeit als die Zeitdauer vom Beginn der Reizung bis zum Eintritt der Reaktion. Arbeitet man mit Induktionen von kürzerer Dauer, so werden die Objekte bis zum Krümmungseintritt auf den Klinostaten gebracht oder ruhend vertikal aufgestellt. In letzterem Falle erhält man jedoch größere Reaktionszeiten (infolge der geotropischen Gegenwirkung und wohl auch infolge der Wirkung der Längskraft). Die Bestimmung des absoluten Wertes der Reaktionszeit ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. In der Regel begnügt man sich mit der makroskopischen Feststellung des Krümmungsbeginnes. Es ist aber begreiflich, daß man bei Anwendung des Ablesemikroskopes wesentlich schwächere Krümmungen erkennen kann und somit bedeutend niedrigere Werte erhält.[3] Es ist übrigens zu beachten, daß der erste geotropische Reaktionseffekt sich nicht in einer eigentlichen Krümmung, sondern in einem Asymmetrischwerden des Vegetationskegels äußert, dessen Beginn überhaupt nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt werden kann. Diese „mikroskopische" Methode eignet sich aber natürlich nur für Einzelversuche, nicht aber für Versuche mit einer größeren Zahl von Objekten, denen wir aber dann den Vorzug geben müssen, wenn wir uns von den individuellen Differenzen unabhängig machen wollen. Man wird sich daher in

[1]) *H. Fitting*, Untersuchung über den geotropischen Reizvorgang. Jahrb. f. wiss. Bot. 41. S. 221 (1905).

[2]) *F. Zielinski*, Über die gegenseitige Abhängigkeit geotropischer Reizmomente. Zeitschr. f. Bot. 3. S. 81 (1911).

[3]) *W. Polowzow*, Untersuchungen über Reizerscheinungen bei den Pflanzen. Jena 1909. S. 134. — Vgl. auch *N. Maximow*, Ber. d. D. bot. Ges. 23 (1905) und *H. Bach*, Jahrb. f. wiss. Bot. 44. S. 113 (1907).

der Regel mit relativ giltigen Mittelwerten[1]) begnügen müssen und nur für möglichst gleichartige Bedingungen Sorge tragen.[2]) Übrigens lassen sich auch ohne Ablesefernrohr geringe Abweichungen aus der Vertikalen erkennen, wenn man gegen ein Lot oder eine vertikale Kante visiert oder wenn man die Schattenbildprojektion (s. S. 237) zuhilfe nimmt.

Arisz[3]) empfiehlt neuestens statt den ersten Krümmungsbeginn die Zeit zu ermitteln, welche bis zur Erreichung eines bestimmten Krümmungswinkels verfließt; ob der dabei gemachte Ablesungsfehler sich innerhalb engerer Grenzen hält als bei der gewöhnlichen Bestimmung, erscheint mir zweifelhaft.

Nach *Tröndle* ist das Produkt aus Intensität × Reaktionszeit minus einer Konstanten k eine konstante Größe: $i(t-k) = i^1(t^1-k)$. Ist somit die Reaktionszeit für eine bestimmte Intensität ermittelt, so läßt sich diese für jede beliebige Reizstärke berechnen, wenn die Konstante k bekannt ist, entsprechend der Formel

$$t^1 = \frac{it-(i-i^1)k}{i^1}.$$ [4])

Die Transmissionszeit im Sinne *Tröndles* ergibt sich rechnerisch aus der Differenz zwischen Reaktions- und Präsentationszeit.

[1]) Über die Methode der variationsstatistischen Bestimmung des Mittelwertes vgl. *Tröndle*, Neue Denkschr. d. schweiz. nat. Ges. **51**. S. 10 (1915).

[2]) Um exakte und vergleichbare Werte zu erhalten, wird sogar die Vorsicht empfohlen, die Ablesungen stets bei Licht derselben Stärke und gleicher Farbe vorzunehmen und dieselbe Visierrichtung beizubehalten. (*Rutgers*, S. 66 [1910]; *Tröndle*, S. 8 [1915].)

[3]) *W. H. Arisz*, Onderzoekingen over fototropie. Diss. Utrecht. S. 38 (1914). — Vgl. auch *A. Tröndle*, S. 7 (1915).

[4]) Die Berechnung stimmt mit den empirisch ermittelten Werten am besten überein für die „Medianen“ der Reaktionszeiten im Sinne der Variationsstatistik.

Mathematische Behandlung biologischer Probleme.

Von **Egon Eichwald** und **Andor Fodor**, Halle a. d. S.

Erster Teil.

Einleitung.

Bei der Bedeutung, die in wachsendem Maße der mathematischen Behandlung biologischer Probleme zukommt, hat es sich als notwendig erwiesen, im Rahmen der „Arbeitsmethoden" auch eine Bearbeitung der höheren mathematischen Disziplinen, sowie ihrer hauptsächlichsten biochemischen Anwendungen an die Hand zu geben. Dabei bot aber die Form, in welcher diese Bearbeitung geschehen sollte, eine gewisse Schwierigkeit dar. Eine bloße Formelsammlung würde für weite Kreise der Biologen ohne Nutzen gewesen sein, und so entschlossen wir uns deshalb, in kurzer und prägnanter Darstellung die wichtigsten in Betracht kommenden mathematischen Sätze und Methoden abzuleiten.

Auf Vollständigkeit, ja nicht einmal auf Strenge der Beweisführung konnten wir hierbei Gewicht legen. Dagegen haben wir stets versucht, den gedanklichen Kern der behandelten Methoden so klar wie möglich herauszuarbeiten, um dadurch die Anwendung auf naturwissenschaftliche Probleme zu erleichtern. Denn erfahrungsgemäß kommt es gerade bei der höheren Analysis viel mehr auf die richtige Erfassung der mathematischen Begriffe an, als auf die möglichst umfangreiche Kenntnis der mathematischen Operationen. Um jedoch auch hier eine möglichst vielseitige Verwendung des vorliegenden Beitrages zu ermöglichen, haben wir in der beigefügten Formelsammlung auch eine Reihe solcher Integrale angegeben, die im Text nicht abgeleitet sind.

Zunächst sind in kurzer Fassung die Hauptsätze der Funktionslehre behandelt. Abgesehen von einigen fundamentalen funktionstheoretischen Sätzen und des Begriffs des Differentialquotienten, werden die für die Biochemie wichtigsten speziellen Funktionen behandelt, so die ganzen und gebrochenen rationalen, ferner irrationalen Funktionen, der Kreis, die Ellipse, die Parabel und die Hyperbel. Dann folgt die Ableitung des Differentialquotienten und des Differentialbegriffs. Weiterhin die Theorie der Maxima und Minima.

Die Integralrechnung beginnt mit der Entwicklung des Integralbegriffes als Umkehrung des Differentials, sowie mit der Darlegung seiner geometrischen und physikalischen Bedeutung. Es folgt dann die Ableitung einer Reihe von wichtigen Integralen nach den hauptsächlichsten Methoden. Verhältnismäßig eingehend sind die Näherungsmethoden für bestimmte Integrale behandelt. Auch sind einige einfache, durch Quadraturen lösbare Differentialgleichungen hinzugefügt.

Einer gewissen Rechtfertigung bedarf die möglichst kurzgefaßte Behandlung der Kombinationslehre sowie der Wahrscheinlichkeitslehre. Indessen wird ihre Aufnahme mit Hinblick auf ihre Verwendung in der Vererbungslehre, sowie vor allem ihr Gebrauch bei der Theorie der Fehlerberechnung vielen erwünscht sein. Mit Rücksicht auf den Wert einer exakten Fehlerberechnung in allen Zweigen der messenden Naturwissenschaften haben wir uns nicht gescheut, das *Gauß*sche Fehlergesetz abzuleiten, das die Grundlage für die Theorie der kleinsten Quadrate bildet. Es setzt zwar mathematisch ein etwas größeres Verständnis voraus, als wir es sonst beansprucht haben, ist aber derart aufklärend und fundamental für die Ausgleichungsrechnung, daß wir es trotzdem berücksichtigten.

Von Interesse ist noch, daß auch die Kombinatorik kürzlich in einer Arbeit *Emil Fischer*s zur Berechnung von Polypeptid-Isomeren benutzt wurde.

Die beigefügte Formelsammlung enthält bei jeder Formel den Hinweis auf die Stelle im Text, wo sie abgeleitet wurde. Wir hoffen, daß es auf diese Weise auch dem mathematisch weniger geschulten Biologen möglich ist, eine Abhandlung zu lesen und zu erfassen, die sich mathematischer Methoden bedient. Daß mathematische Methoden in wachsendem Maße in der Biologie Verwendung finden werden, daran kann für den, der die Entwicklung des letzten Jahrzehntes verfolgt, kaum ein Zweifel sein. Es genügt, die mannigfachen Arbeiten über die Kinetik chemischer und besonders fermentativer Umsetzungen zu verfolgen, um dies bestätigt zu finden.

Da diese Arbeiten gleichzeitig das wichtigste biochemische Anwendungsgebiet der Mathematik darstellen, so sind sie in dem praktischen Teil eingehend behandelt worden.

Hier ist zu erwähnen, daß bei der Auswahl der zu behandelnden Fälle und Beispiele besonders auf Vollständigkeit, nicht aber auf Beleuchtung des mathematischen Gedankenganges geachtet wurde. Demzufolge wurde auch das Methodische nur insofern berücksichtigt, als es für diesen Zweck in Frage kam. Die Methodik findet man in Spezialabhandlungen dieses Handbuches wieder.

Differentialrechnung.

(Bearbeitet von **A. Fodor.**)

I. KAPITEL.

Wesen und Eigenschaften der Funktionen.

Betrachten wir den Ausdruck

$$2x - 3,$$

so finden wir, daß derselbe vorderhand noch keinen bestimmten Wert besitzt, daß dieser vielmehr erst davon abhängig ist, welchen Wert wir für x gewählt haben. Seinem Grundcharakter nach wird der Wert für $2x - 3$ mit dem gewählten Wert für x übereinstimmen. Nennen wir den ersteren y und

$$y = 2x - 3.$$

Dieser Ausdruck enthält somit eine gewisse Zusammengehörigkeit zwischen x und y, eine Abhängigkeit des x vom y und umgekehrt. Sobald ich einmal x bestimmt habe, ist auch der Wert von y festgelegt.

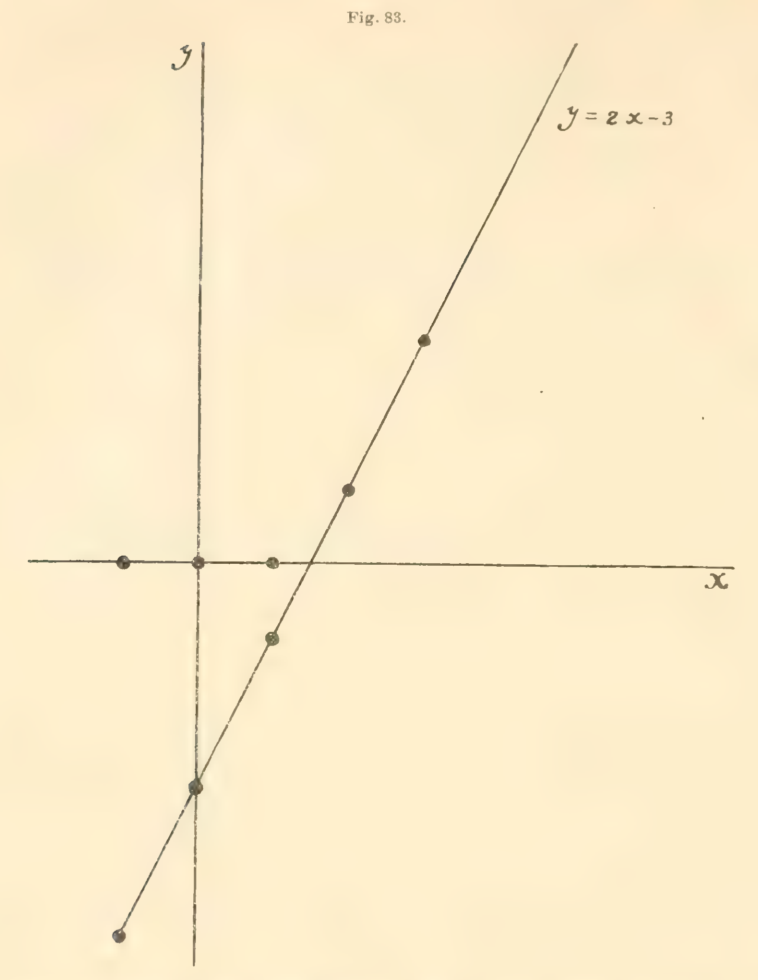
y ist eine Funktion von x. Die beiden Größen, x und y, werden variable Größen genannt.

Wir können diese Zusammengehörigkeit auf zweierlei Art veranschaulichen. Zunächst — und dies ist die primitivere Methode — durch Anlegen einer Tabelle in folgender Weise:

x	y
0	— 3
1	— 1
2	1
3	3
— 1	5
— 2	— 7
3	— 9

Die andere Methode stützt sich auf die Anwendung der analytischen Geometrie, d. h. wir tragen die x- und y-Werte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein:

Fig. 83.



Wir sehen sogleich, daß alle Werte von y auf einer Geraden liegen: $y = 2x - 3$. ist somit ein linearer Ausdruck, womit auch sein Hauptcharakter gegeben ist.

Der allgemeine Ausdruck einer solchen linearen Funktion ist

$$y = ax + b$$

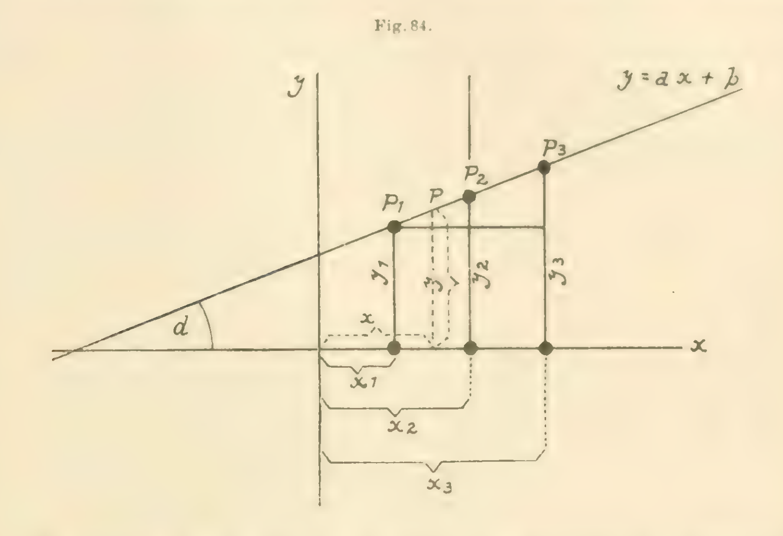
(a und b sind beliebige konstante Größen).

Alle Punkte, die der Gleichung genügen, liegen auf einer Geraden und umgekehrt, jeder Punkt, welcher auf dieser Geraden liegt, muß obiger Gleichung genügen. Auch hier, in diesem allgemeinen Fall, dürfen wir eine Tabelle anlegen:

x	y	
x_1	$y_1 = ax_1 + b$	$y_1 - ax_1 = b$
x_2	$y_2 = ax_2 + b$	$y_2 - ax_2 = b$
x_3	$y_3 = ax_3 + b$	$y_3 - ax_3 = b$

wo x_1 und y_1, x_2 und y_2 usw. zusammengehörige, bestimmte Werte der beiden Variablen bedeuten und, wie die analytische Veranschaulichung zeigt, festen Punkten auf der Geraden entsprechen: — $P(x, y)$ ist das Zeichen für einen beliebigen Punkt mit den beliebigen, jedoch zusammengehörigen Koordinaten x und y. $P_1(x_1, y_1)$, $P_2(x_2, y_2)$ hingegen bedeuten bestimmte Punkte mit den zugehörigen, ebenfalls bestimmten Koordinaten.

Fig. 84.



Wir sehen aus der Figur, daß folgende Proportionen gültig sind:

$$\frac{y-y_1}{x-x_1} = \frac{y_2-y_1}{x_2-x_1} = \frac{y_3-y_1}{x_3-x_1} \text{ usw.}$$

Mit anderen Worten, dieser Quotient, den man für jeden beliebigen Punkt $P_n(x_n, y_n)$ der Geraden zu bilden vermag, ist eine konstante, d. h. invariable Größe:

$$\frac{y-y_1}{x-x_1} = a;$$

er ist von der Wahl der 2 Punkte unabhängig.

Da $y - y_1 = a(x - x_1)$,
ist $ax - ax_1 = y - y_1$ und $y = ax + \overbrace{y_1 - ax_1}^{b}$,
so kommen wir zu $y = ax + b$.

Was bedeutet dieser Quotient, diese unveränderliche Größe a? Die Figur besagt, daß

$$\frac{y_2-y_1}{x_2-x_1} = \operatorname{tg}\alpha;$$

somit bedeutet der Quotient a nichts anderes, als die Tangente des Winkels α, den unsere Gerade mit der x-Achse bildet. Der Ausdruck

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \operatorname{tg} \alpha$$

charakterisiert die Gerade und wird Richtungskoeffizient genannt.

Dieser Quotient läßt sich ferner von einem weiteren Gesichtspunkte aus betrachten. Es soll die Veränderliche x die x-Achse durchlaufen. Sie wird zuerst zum Punkte x_1 und sodann zu x_2 gelangen, hat also die Strecke $x_2 - x_1$ zurückgelegt. Unterdessen durchläuft die Veränderliche y die y-Achse. Während x die Strecke $x_2 - x_1$ zurücklegt, durcheilen die y-Werte das zugehörige Intervall $y_2 - y_1$. Der Differenz $x_2 - x_1$ entspricht somit die Differenz $y_2 - y_1$, und der Quotient dieser zusammengehörigen Differenzen heißt Differenzenquotient, dessen Bedeutung weiter unten erörtert wird.

Fig. 85.

Betrachten wir weiterhin die Abhängigkeit

$$y = ax^2 + bx + c,$$

so können wir auch hier nach den oben angegebenen Methoden vorgehen und gelangen zum Ergebnis, daß die analytische Figur für dieselbe eine Parabel ist, etwa von der nebenstehenden Form.

Wir sind in der Lage, eine unendliche Zahl von ähnlichen Abhängigkeiten zu bilden und wollen uns insbesondere mit jenen befassen, die in den Naturwissenschaften, in der Physik und Chemie, eine wesentliche Rolle spielen.

Definitionen.

Bevor wir auf die Grundeigenschaften der Funktionen, ferner auf ihre systematische Übersicht eingehen, müssen wir erst mit einigen wichtigen Begriffen ins Klare kommen.

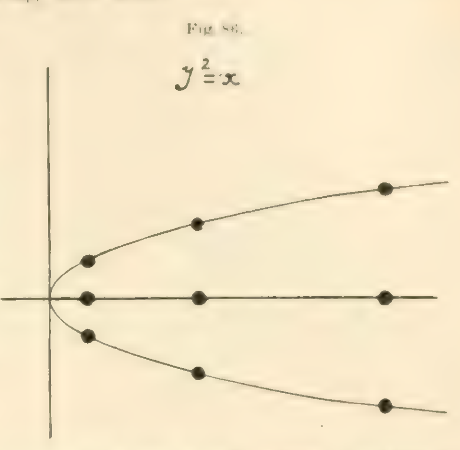
Begriff einer konstanten Größe. Unter einer konstanten Größe wollen wir eine solche verstehen, die im Verlaufe derselben Rechnung ihren Wert nicht ändert. (Oben, bei der Geraden: a und b.)

Veränderliche Größe. Eine veränderliche oder variable Größe ist jene, die an und für sich keinen bestimmten Wert besitzt, wohl aber alle möglichen Werte innerhalb eines bestimmten Intervalles der Reihe nach annehmen kann. Eine veränderliche Größe y nennen wir eine Funktion einer zweiten, x, wenn zwischen den beiden eine Abhängigkeit im oben erwähnten Sinne besteht, so daß also zu jedem bestimmten Werte von x ein (oder mehrere) bestimmte Werte von y gehören.

Beispiele von Abhängigkeiten. — Bezeichnungen.

$y^2 = x$; $y = \sqrt{x}$. In diesem Falle gehören zu jedem Werte von x zwei ganz bestimmte Werte von y (s. Fig. 86).

Der Kreis, z. B. $y = \sqrt{a^2 - x^2}$, ist gleichfalls zweiwertig, wohingegen eine Funktion $y = \sqrt[3]{x}$ dreiwertig sein wird.



Ferner kann eine Größe von einer oder von mehreren Veränderlichen abhängig sein. So ist die lineare Ausdehnung der festen Körper nur von der Temperatur abhängig:

$$l = l_0 (1 + \varkappa t)$$

l_0 = eine konstante Größe, nämlich die ursprüngliche[1] Länge der Masse (Quecksilber, Glas etc.); $\varkappa$ = gleichfalls eine Konstante u. zw. der (lineare) Ausdehnungskoeffizient.

Dagegen ist im *Gay-Lussac-Mariotte*schen Gesetz das Volumen eines Gases sowohl von der Temperatur als auch vom Druck abhängig:

$$vp = v_0 p_0 (1 + \varkappa t) \text{ und } v = \frac{v_0 p_0 (1 + \varkappa t)}{p}$$

v_0 und p_0 = Volumen und Druck bei 0° (Konstanten),
$\varkappa$ = Ausdehnungskoeffizient (Konstante),
t = Temperaturzunahme (Variable),
p = Druck (Variable).

Im allgemeinen werden für die Funktionen folgende Bezeichnungen angewendet:

$y = f(x)$ . . . . bei einer unabhängigen Variablen (x),
$z = f(x, y)$ . . . „ zwei „ „ $(x$ und $y)$,
$u = f(x, y, z)$. „ drei „ „ $(x, y$ und $z)$ usw.

Eine Funktion wird in der Regel durch eine Gleichung ausgedrückt, z. B.:

$$Ax + By + C = 0 \text{ und } y = -\frac{A}{B}x - \frac{C}{B},$$

wie die Gleichung einer Geraden lautet.

$$x^2 + y^2 = a^2 \text{ und } y = \sqrt{a^2 - x^2}.$$

Dies ist die Mittelpunktsgleichung eines Kreises, d. h. eines solchen, dessen Mittelpunkt mit dem o-Punkt des Koordinatensystems zusammenfällt.

Wir sehen zugleich, daß diese Gleichungen nach y aufgelöst sein können oder nicht. Im ersteren Falle sprechen wir von einer expliziten Funktion:

$$y = f(x).$$

[1]) Bei 0° gemessene.

Im letzteren Falle dagegen bezeichnen wir die Funktion als **implizite**:

$$F(x, y) = 0.$$

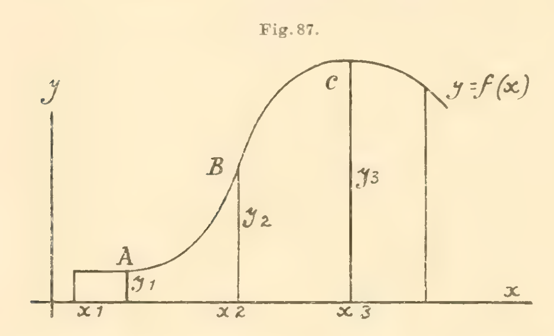
Selbstverständlich ist diese Einteilung rein formell und nicht im geringsten wesentlich. Wir wollen in unseren Darstellungen der Bequemlichkeit zu Liebe vorläufig explicite Gleichungen in Betracht ziehen.

Der Differenzen- und der Differentialquotient einer Funktion.

Es sei eine Funktion f(x) gegeben. Wir tragen die bestimmten x-Werten entsprechenden y-Werte in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein und erhalten eine Kurve, wie sie beispielsweise in Fig. 87 abgebildet ist.

Es fällt uns auf den ersten Blick auf, daß diese Kurve **stetig** verläuft, wenigstens innerhalb des gegebenen Intervalles auf der x-Achse, daß aber die Art des Verlaufes eine ganz verschiedene ist, je nachdem ob wir die Kurve im Punkte A, B oder aber C betrachten. Wir sehen, daß im Punkte A die y-Werte bei Steigerung der x-Werte sehr langsam, kaum merkbar, zunehmen. Im Punkte B dagegen liegen die Verhältnisse anders. Hier verläuft unsere Kurve außerordentlich steil, da einer geringen Zunahme der x-Werte große Anstiege der zusammengehörigen y-Werte entsprechen. Im Punkte C treffen wir wiederum ein anderes Bild an. Wir sehen hier ein **Maximum** der Kurve auftreten, d. h. einen Übergang aus dem ansteigenden in den abfallenden Zustand.

Fig. 87.



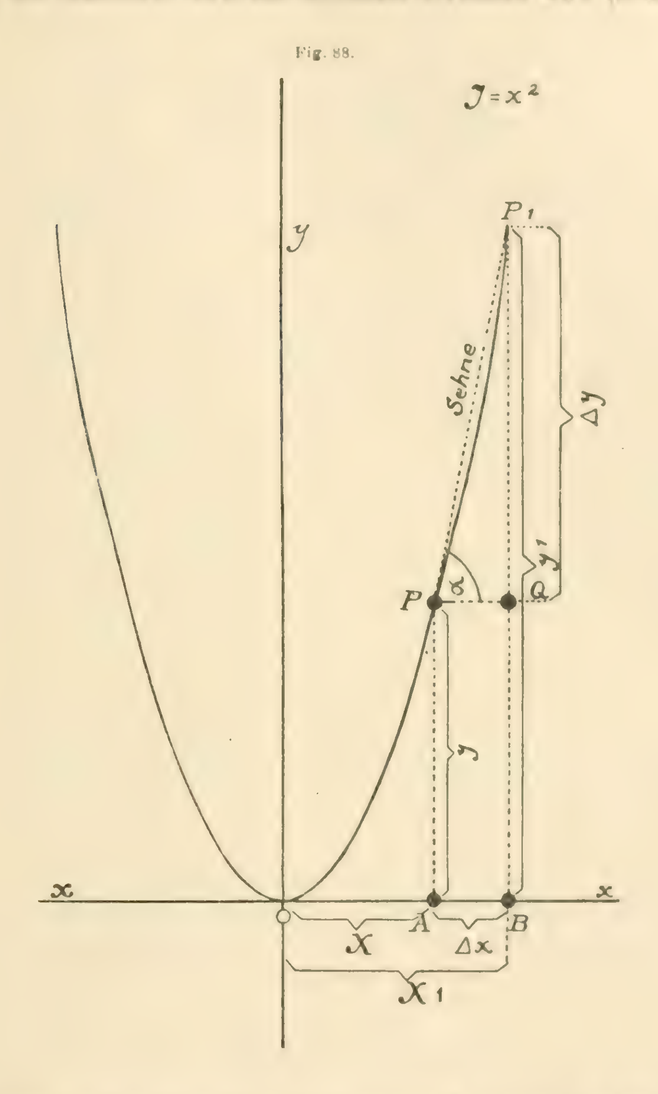
Unsere Aufgabe ist es nun, nach bequemen, rein rechnerischen Methoden auszugehen, die uns in den Stand setzen, ohne Hilfe von Tabellen oder Kurvenzeichnungen beurteilen zu können, wie die Funktion sich bei gegebenen x-Werten ändert, d. h. ob diese Änderung eine rasche, eine langsame ist, ob dieselbe in einem Anstieg oder einem Herabsinken besteht, ob an den betreffenden Stellen Wendepunkte, Maxima oder Minima auftreten usw.

Auch die umgekehrte Aufgabe kann uns gegeben sein, z. B. von allen x-Werten, die den uns gegebenen y-Werten entsprechen, jene Stelle rechnerisch zu ermitteln, an welcher die Funktion, d. h. die uns bekannten y-Werte, ein Maximum besitzen. Es sei beispielsweise die Konzentration der Ionen [I], in die sich eine chemische Verbindung spalten kann, als Funktion der in der gleichen Lösung vorhandenen H-Ionenkonzentration [H·] ausgedrückt

$$[I] = f([H^{\cdot}]).$$

Unsere Aufgabe ist es, zu berechnen, bei welcher H-Ionenkonzentration [I] ein Maximum, bzw. ein Minimum erreichen wird (S. 260 ff.).

Fig. 88.



Zu diesem Zwecke wollen wir ein praktisches Beispiel zu Hilfe nehmen. Es sei dieses die Funktion (Fig. 88):

$$y = x^2, \text{ dann ist}$$
$$y_1 = x_1^2, \text{ folglich auch}$$
$$y_1 - y = x_1^2 - x^2 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Vom beliebigen x gelangen wir zum bestimmten x_1 dadurch, daß wir zu x das Stück Δx auf der x-Achse addieren.

$OA = x$	$x_1 - x = \Delta x \ldots\ldots\ldots\ldots 2)$
$OB = x_1$	Vom zugehörigen y gelangen wir zu y_1, so daß
$AB = \Delta x$	$y_1 - y = \Delta y$
$AP = y$	sein wird. Dann aber wird nach 1) und 2)
$BP_1 = y_1$	$\Delta y = (x + \Delta x)^2 - x^2$ oder
$QP_1 = \Delta y$	$\Delta y = 2x\Delta x + (\Delta x)^2 \ldots\ldots\ldots\ldots 3)$
$PP^1 =$ Sehne	

Mit anderen Worten: dadurch, daß ich zu x Δx hinzufügte, hat sich y um $2x\Delta x + (\Delta x)^2$ geändert, d. h. vergrößert. Dies ist die totale Änderung unserer Funktion $y = x^2$.

Diese totale Änderung sagt mir aber noch zu wenig über das Kurvenbild aus. Erst dann vermag ich mir über den Grad der Änderung, Steigen oder Sinken, Klarheit zu verschaffen, wenn ich erfahre, welchem Zuwachs auf der x-Achse diese oder jene totale Änderung entspricht. Es ist leicht einzusehen: entspricht einem kleinen Zuwachs von x eine große totale Änderung der Funktion y, so wird die Kurve an jener Stelle steil, im entgegengesetzten Falle aber weniger steil verlaufen. Ist die totale Änderung = o, so muß die Kurve an der betreffenden Stelle mit der x-Achse parallel sein usw. Es kommt daher lediglich auf das $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ an, um die Art des Verlaufes beurteilen zu können.

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_1 - y}{x_1 - x}.$$

Die rechte Seite der Gleichung ist aber nichts anderes als der nun schon bekannte Differenzenquotient (S. 256). In unserem speziellen Falle ist

$$\frac{y_1 - y}{x_1 - x} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = 2x + \Delta x.$$

Eine kurze Überlegung muß uns zur Einsicht führen, daß dieser Differenzenquotient gleichzeitig die mittlere Änderung der Kurve (d. h. der Funktion) im Intervalle P_1P bedeutet. Ferner erkennen wir, daß

$$\frac{y_1 - y}{x_1 - x} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = 2x + \Delta x = \operatorname{tg}\alpha,$$

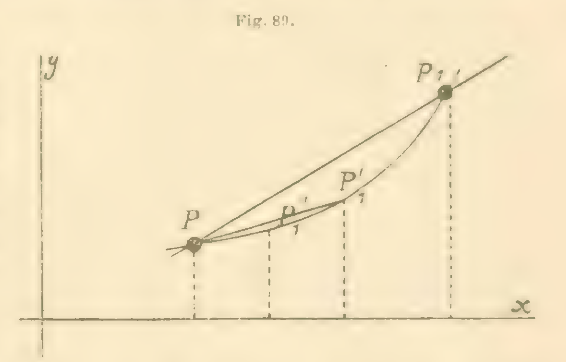
d. h., daß die mittlere Änderung gleichzeitig der Ausdruck für die Tangente jenes Winkels ist, welchen die Sehne P_1P mit der x-Achse bildet. Diese mittlere Änderung $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ wird über den wirklichen Verlauf der Kurve um so weniger aussagen, je größer das Kurvenstück PP_1 ist.

Wenn ich erfahre, daß der Schnellzug Berlin—Halle eine mittlere Geschwindigkeit (Geschw. = *km* Zeit) von 80 *km* in der Stunde besitzt, so erhalte ich über den wirklichen genauen Verlauf der Fahrt nur ein ganz

rohes Bild. Denn es ist klar, daß der Zug nicht auf der ganzen Strecke mit der gleichen Geschwindigkeit, sondern daß er stellenweise ganz langsam, dann wieder mit etwa 100 *km* fahren wird. Ich müßte mich also zunächst für kleinere Zeitdistanzen, wie $^1/_2$ Stunde, $^1/_4$ Stunde, interessieren, um ein etwas genaueres Bild zu gewinnen, aber selbst diese geringeren Intervalle werden sich noch als viel zu groß herausstellen und ich werde gezwungen sein, die mittlere Geschwindigkeit in der ersten, zweiten, dritten Minute usw. zu ermitteln. Nun erst bin ich in der Lage, die Art und Weise des Weiterkommens des Zuges zu beurteilen. Wenn wir aber ganz streng verfahren, so wird selbst noch eine einzelne Minute ein viel zu großes Zeitintervall vorstellen, und ich werde zur Sekunde Zuflucht nehmen müssen, usw.

Übertragen wir diesen Gedankengang auf unser obiges Beispiel, so werden wir die Strecke PP_1 kleiner wählen müssen, um die mittlere Änderung möglichst genau zu ermitteln. Ich nehme also PP_1', dann, um noch korrekter vorzugehen, PP_1'' usw. Wo ist hier die Grenze, d. h. wo, bei welcher Größe von PP_1 wird mich die Genauigkeit meiner mittleren Änderung endlich befriedigen? Offenbar erst dann, wenn PP_1, d. h. auch Δx **unendlich klein** werden.

Fig. 89.



Die ∞ kleine Größe. Das Unendlichkleinwerden einer Größe ist ein Bewegungsvorgang, bei welchem sie immer kleiner und kleiner wird, kleiner wie jede noch so kleine angebbare Zahl. Die Grenze, der diese Bewegung zustrebt, ist Null. Es liegt auf der Hand, daß eine konstante Größe niemals ∞ klein werden kann und daß diese Eigenschaft einzig und allein einer veränderlichen Größe zukommt.

In unserem Beispiel war

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = 2\,x + \Delta x = \operatorname{tg} \alpha.$$

Lassen wir Δx immer kleiner und kleiner, ja ∞ klein werden und fragen wir nach dem **Grenzwert** (limes) der Beziehung $\frac{\Delta y}{\Delta x}$:

$$\lim_{\Delta x = 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = 2\,x.$$

Mit anderen Worten, wenn Δx immer kleiner und kleiner wird und sich Null nähert, so **nähert** sich die Beziehung $\frac{\Delta y}{\Delta x}$, in welcher Δy gleich-

falls verschwindend klein wird, der Größe $2x$. Gleichzeitig aber werden wir dessen gewahr, daß auch die Sehnen PP_1 den gleichen Bewegungsprozeß durchzumachen haben, was wieder eine wichtige geometrische Konsequenz nach sich ziehen wird: die Sehne wird mit dem Unendlichkleinwerden von Δx allmählich in die Tangente im Punkte P übergehen. Die Tangente ist demzufolge nichts anderes, als die Verbindungslinie (Sekante) zweier ∞ benachbarter Punkte P und P_1. Der Winkel α der Sehne mit der x-Achse geht aber gleichzeitig in den Winkel τ der Tangente mit der gleichen Achse über:

$$\lim_{\Delta x = 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = 2x = \operatorname{tg} \tau.$$

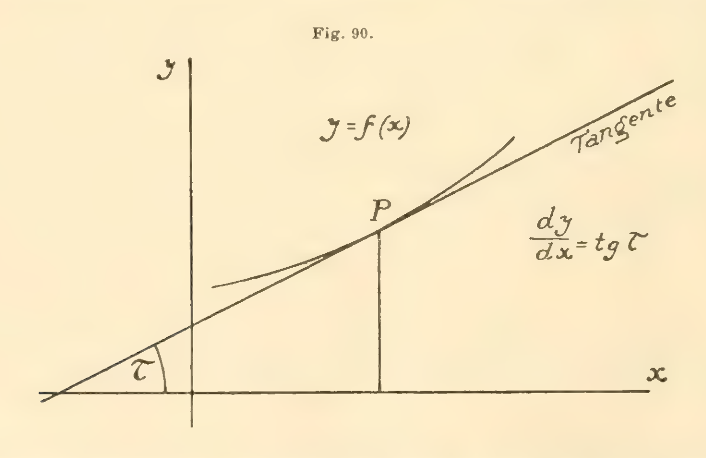
Bezeichnungen.

Die Differenz Δx wird ∞ klein und geht über in das Differential dx, Δy analog in dy. Der Differenzenquotient $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ besitzt als Grenzwert den Differentialquotienten $\frac{dy}{dx}$:

$$\lim_{\Delta x = 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \tau.$$

Es sei nochmals betont, daß ein Differential keine feste, sondern eine variable Größe ist, die sich in einem stetigen Bewegungsvorgange, wobei

Fig. 90.



sie immer verschwindender und verschwindender wird, befindet. Demgemäß ist die Bezeichnung dx und dy, ferner ihre Beziehung, der Differentia quotient $\frac{dy}{dx}$, bloß eine abgekürzte Schreibweise für diesen Vorgang.

In unserem speziellen Fall ($y = x^2$) war der Differentialquotient

$$\frac{dy}{dx} = 2x.$$

Wir erkennen, daß der Differentialquotient wiederum eine Funktion von x ist: eine abgeleitete Funktion, daher auch Ableitung (in diesem Falle erste Ableitung) genannt.

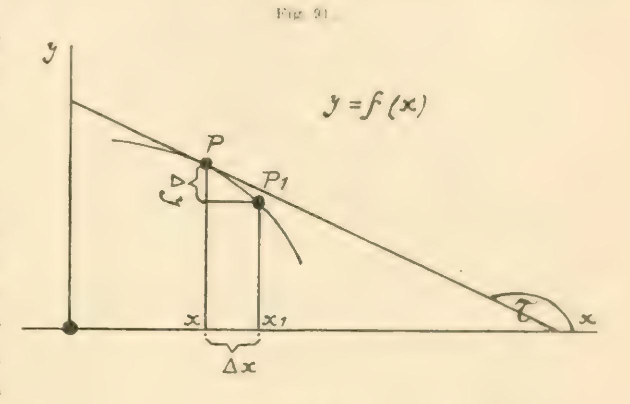


Fig. 91.

Die Bildung der Ableitung einer Funktion heißt Differenzieren.

Zurückkehrend zum Ausgangspunkte unserer Aufgabe, eine rechnerische Methode zu finden, um den Verlauf einer Kurve zahlenmäßig auszudrücken, sind wir nunmehr an Hand der Ableitung in der Lage, den ersteren in jedem Punkte ohne Zuhilfenahme geometrischer Methoden zu verfolgen. Der Differentialquotient ist das Maß für die Änderung, Abnehmen oder Zunehmen usw., einer Funktion, denn er ist ja gleichzeitig der Richtungskoeffizient der Funktion an einer beliebigen Stelle P:

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \tau \text{ (Fig. 91 u. 92).}$$

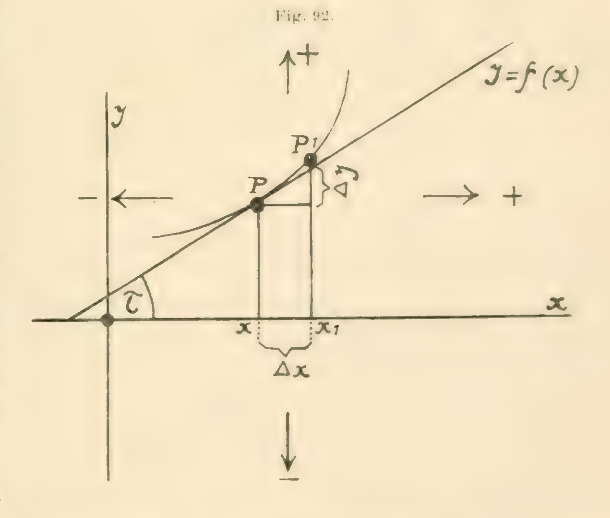


Fig. 92.

Die allgemeine Methode des Differenzierens.

Es sei die Funktion

$$y = f(x)$$

gegeben und deren Verhalten im Punkte P möge untersucht werden.

Wir wollen zunächst übereinkommen, daß wir die Kurven ein für alle Male von links nach rechts ablesen; diese Richtung ist für x die positive Richtung (Fig. 91, 92).

Zu P gehören die Koordinaten x und y, zu P_1 gehören x_1 und y_1:

$$y = f(x) \text{ und } y_1 = f(x_1).$$

Um von x zu x_1 zu gelangen, gehen wir auf der x-Achse um das kleine Stückchen Δx von links nach rechts vor. Gleichzeitig verändert sich y um das zu Δx gehörige Stückchen Δy und zwar bedeutet die Änderung um Δy in Fig. 92 ein Ansteigen (daher ist Δy positiv), in Fig. 91 hingegen ein Herabsinken (Δy = negativ). Wir haben wieder:

$$x_1 - x = \Delta x \text{ und}$$
$$y_1 - y = \Delta y.$$

Die totale Änderung der Funktion $y = f(x)$ ist:

$$\Delta y = f(x_1) - f(x) \text{ und da}$$
$$x_1 = \Delta x + x, \text{ wird}$$
$$\Delta y = f(\Delta x + x) - f(x).$$

Die mittlere Änderung der Funktion:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(\Delta x + x) - f(x)}{\Delta x}.$$

Jetzt lassen wir Δx immer kleiner und kleiner werden, kleiner als jede angebbare Zahl, d. h. ∞ klein: wir kommen zum Differentialquotienten:

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x = 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x = 0} \frac{f(\Delta x + x) - f(x)}{\Delta x}.$$

$$\frac{dy}{dx} = f'(x).$$

Diese letzte Gleichung ist der Ausdruck dafür, daß der Differentialquotient eine neue — abgeleitete — Funktion von x ist.

Unter der Ableitung oder dem Differentialquotienten einer Funktion $y = f(x)$ ist somit die Grenze zu verstehen, der sich die mittlere Änderung

$$\frac{f(\Delta x + x) - f(x)}{\Delta x}$$

nähert, wenn Δx sich der Grenze Null nähert, d. h. unendlich klein wird.

Wenn wir die Funktion $y = f(x)$ durch eine Kurve veranschaulichen und eine beliebige, aber bestimmte Stelle P herausgreifen, so bestimmt $f'(x)$ den Richtungskoeffizienten der Tangente in diesem Punkte.

Wie bestimmen wir nun an Hand der Differentialquotienten die Richtung der Kurve im Punkte P?

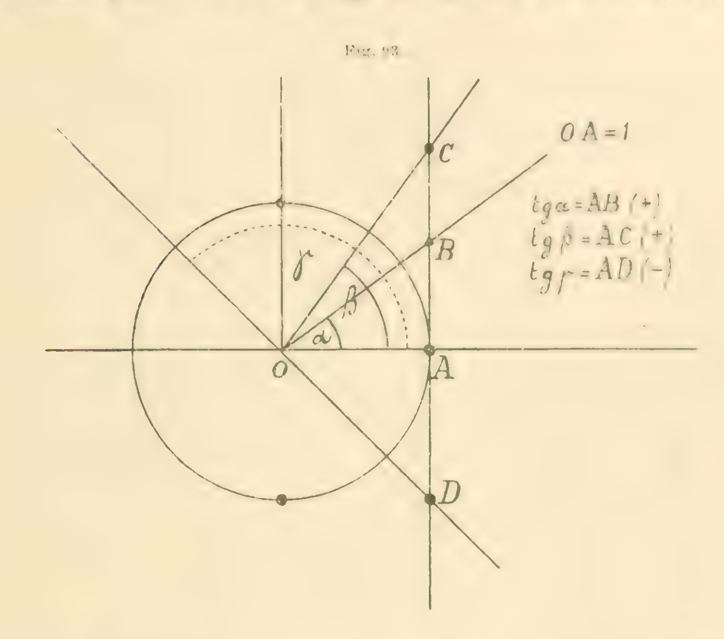
Während eine Gerade überall die gleiche Richtung hat, besitzt eine Kurve in jedem Punkte eine andere Richtung: die Richtung der Tangente. Der Richtungskoeffizient einer Kurve in einem bestimmten Punkte ist somit

der Richtungskoeffizient der zugehörigen Tangente. Die Ableitung $f'(x)$ bedeutet somit den Richtungskoeffizienten der Kurve in x, da

$$f'(x) = \operatorname{tg} \tau.$$

Ist $f'(x)$, die Ableitung, für einen festen Wert von x positiv, so ist $\operatorname{tg} \tau$ gleichfalls positiv, d. h. sie steigt an und mit ihr auch die Ordinaten

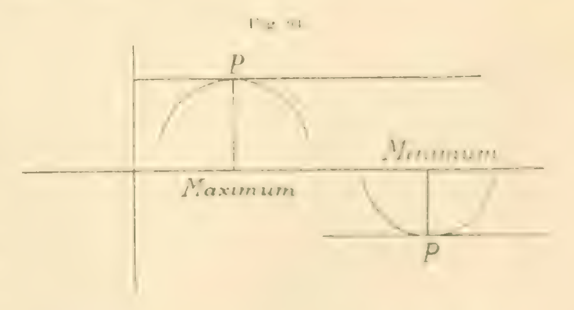
Fig. 93.



der Kurve (Fig. 92). Ist $\operatorname{tg} \tau$ negativ, so ist τ ein stumpfer Winkel und die Ordinaten der Kurve sinken (Fig. 91).

Ist $f'(x) = 0$, so ist die Tangente im betreffenden Punkte horizontal (der Winkel τ beträgt 0^0 bzw. 180^0) und die Kurve muß an der betreffenden Stelle einen Kulminationspunkt, d. h. ein **Maximum**, bzw. ein **Minimum** besitzen.

Fig. 94.



Man spricht in diesen Fällen von einem „Verschwinden der Ableitung". Allein ein solches muß nicht unbedingt von einem Kulminationspunkt hervorgerufen werden. Fig. 95 zeigt, daß hier eine horizontale Richtung der Tangente ohne das Vorhandensein eines Kulminationspunktes vorliegt: es genügt zum Verschwinden der Ableitung ein **Wendepunkt** (auch Inflexionspunkt genannt).

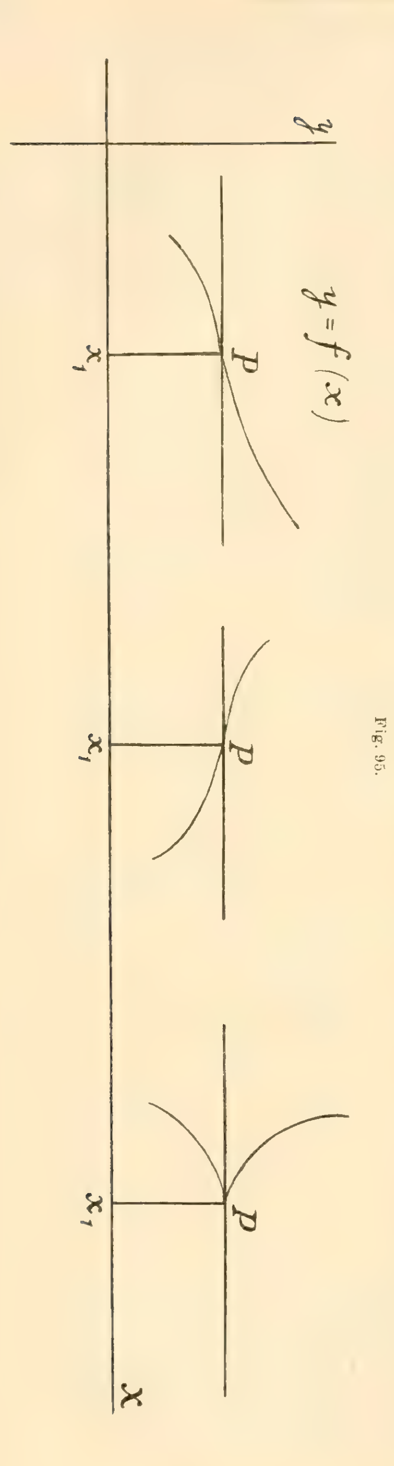


Fig. 95.

Wir gelangen nach dem Gesagten zu folgenden Schlußfolgerungen: wenn für einen bestimmten Wert von x die Ableitung der in Frage stehenden Funktion positiv ist, so nimmt an dieser Stelle die Funktion (d. h. auch die Ordinaten der Kurve) algebraisch zu und die Kurve steigt. Ist dagegen für einen bestimmten Wert x die Ableitung negativ, so nimmt an dieser Stelle die Funktion algebraisch ab, die Kurve fällt.

Wenn für einen bestimmten x-Wert die Ableitung = null ist, so ist die Richtung der Tangente an der Stelle horizontal; hier kann entweder ein Kulminationspunkt oder aber ein Wendepunkt vorhanden sein. Die Methoden, um die beiden voneinander zu unterscheiden, sollen später behandelt werden.

Umgekehrt, nimmt für einen bestimmten x-Wert die Funktion algebraisch zu, so kann an dieser Stelle die Ableitung nicht negativ sein; wenn die Funktion dagegen algebraisch abnimmt, die Kurve somit fällt, so kann die Ableitung nicht positiv sein. Wenn ein Übergang aus dem steigenden in den fallenden Zustand oder umgekehrt (Kulminations-, bzw. Wendepunkt) vorliegt, so muß an dieser Stelle die Ableitung = null sein.

Es sei noch hinzugefügt, daß die Ableitung uns nicht nur über diese qualitativen Beziehungen Aufklärung verschafft, d. h. nicht bloß darüber Auskunft erteilt, ob die Kurve steigt oder sinkt, oder aus dem einen in den anderen Zustand übergeht; sie gibt uns gleichzeitig über die quantitativen Verhältnisse Rechenschaft, indem uns in der absoluten Größe des Differentialquotienten ein Mittel geboten wird, um beurteilen zu dürfen, ob die Änderung an der betreffenden Stelle stark oder

schwach ist. Je stärker die Änderung ist, um so größer ist der numerische Wert der Ableitung.

Unsere nächste Aufgabe besteht darin, einen Überblick über die wichtigsten Funktionen und ihre Eigenschaften zu gewinnen und für jede derselben den Differentialquotienten, die Ableitung, zu bilden.

II. KAPITEL.

Systematische Übersicht über die Funktionen mit einer Veränderlichen.

1. Die algebraische Funktion.

Die ganze rationale Funktion 1. Grades. Die allgemeine Form einer solchen Funktion ist der uns bereits von S. 252 bekannte Ausdruck

$$y = ax + b.$$

In ihm wurde y aus x durch rationale Operationen (Grundoperationen) gebildet. Die geometrische Veranschaulichung ergibt eine Gerade (Fig. 83), daher ist die Funktion linear. Gleichzeitig bemerken wir, daß zu jedem Wert von x ein und nur ein Wert von y gehört: die Funktion ist somit eindeutig.

$y = ax + b$ vermag jeden Wert einmal anzunehmen, insbesondere auch den Wert Null. Möge y den Wert 0 an der Stelle x_1 annehmen. Dann ist

$$ax_1 + b = 0 \text{ und } x_1 = -\frac{b}{a}.$$

Eine lineare Funktion besitzt eine und nur eine solche 0-Stelle oder Wurzel. Denn wäre noch eine zweite 0-Stelle x_2 vorhanden, dann müßte

$$ax_1 + b = 0 \text{ und}$$
$$ax_2 + b = 0, \text{ folglich}$$
$$a(x_2 - x_1) = 0 \text{ sein.}$$

Das letztere ist nur dann möglich, wenn ein Faktor des Produktes $a(x_2 - x_1)$ gleich Null ist und daher müßte $a = 0$ sein und da $ax + b = 0$ ist, müßte auch b gleich 0 sein, so daß also die Funktion identisch verschwindet.

Eine lineare Funktion (Funktion ersten Grades) kann daher nur eine einzige 0-Stelle oder Wurzel besitzen und diese ist

$$x_1 = -b/a. \text{ Daher ist } b = -ax_1, \text{ folglich}$$
$$y = a(x - x_1).$$

Die Differenz $(x - x_1)$ nennen wir den Linearfaktor der Funktion und sehen, daß die Funktion gleich ist dem Produkte des höchsten Koeffizienten[1]) (a) mit dem Linearfaktor.

[1]) Unter dem „höchsten Koeffizienten" verstehen wir den Koeffizienten jenes x, welches die höchste Potenz besitzt.

Die ganze rationale Funktion 2. Grades. Eine solche Funktion hat die allgemeine Form

$$y = ax^2 + bx + c$$

und ist gleichfalls eindeutig und unterscheidet sich von der linearen Funktion dadurch, daß sie jeden Wert zweimal annimmt, insbesondere auch den Wert Null; es seien x_1 und x_2 jene x-Werte, bei welchen die Funktion $= 0$ wird:

$$ax_1^2 + bx_1 + c = 0$$
$$ax_2^2 + bx_2 + c = 0.$$

Wir erinnern uns aus der Algebra, daß

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x_2 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac.}}{2a}$$

Es ist auch hier wieder leicht zu beweisen, daß eine solche quadratische Funktion nur zwei Nullstellen oder Wurzeln besitzen kann.

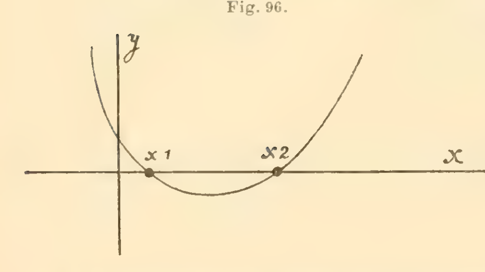
Aus den letzten 2 Gleichungen ergibt sich für

$$x_1 + x_2 = -\frac{b}{a} \text{ und für}$$

$$x_1 \cdot x_2 = \frac{c}{a}. \text{ Folglich ist}$$

$$y = ax^2 - a(x_1 + x_2)x + a \cdot x_1 \cdot x_2 \text{ und } y = a(x - x_1)(x - x_2).$$

Fig. 96.



Oder, in Worten ausgedrückt, die quadratische Funktion stellt sich als ein Produkt aus dem höchsten Koeffizienten (a) und den beiden Linearfaktoren heraus.

Die geometrische Figur einer solchen Funktion zweiten Grades wird eine Parabel ergeben, welche die x-Achse zweimal schneidet (Fig. 96): für x_1 und x_2 wird $y = 0$.

Die ganze rationale Funktion n-ten Grades.

Es ist unschwer zu erkennen, daß eine ganze rationale Funktion dritten Grades, eine kubische Funktion,

$$y = ax^3 + bx^2 + cx + d$$

lauten wird; die nächste, die biquadratische,

$$y = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e \text{ usw.}$$

Die ganze rationale Funktion n-ten Grades aber

$$y = a_0x^n + a_1x^{n-1} + a_2x^{n-2} + \ldots\ldots + a_{n-2}x^2 + a_{n-1}x + a_n.$$

Fragen wir nach den Eigenschaften einer solchen Funktion, die uns ja schon zum Teil von der linearen und quadratischen Funktion her bekannt sind.

Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß y aus x gebildet wird durch die ersten drei Spezies: Addition, Subtraktion und Multiplikation, d. h. mit x wurden nur diese 3 Operationen unternommen. Der Ausdruck

$$y = \tfrac{1}{4}x^2 + \tfrac{3}{5}x + \sqrt{26}$$

ist somit auch noch eine ganze rationale Funktion (zweiten Grades), wogegen

$$y = \frac{1}{x} \text{ oder } y = \sqrt{x}$$

nicht mehr zu dieser Klasse gerechnet werden darf.

Jede ganze rationale Funktion von x ist eindeutig und hat so viel Wurzeln, als ihr Grad angibt; die Funktion n-ten Grades

$$f(x) = y = a_0x^n + a_1x^{n-1} + a_2x^{n-2} + \ldots\ldots + a_{n-1}x + a_n$$

besitzt somit n-Wurzeln. Ist x_1 eine Wurzel, so ist

$$f(x_1) = y_1 = a_0x_1^n + a_1x_1^{n-1} + \ldots\ldots + a_{n-1}x_1 + a_n = 0.$$

Es wäre leicht zu beweisen, daß, wenn eine ganze rationale Funktion mehr Wurzeln hätte, als ihr Grad angibt, ihre Koeffizienten einzeln = 0 sein müßten. Den Beweis für die lineare Funktion haben wir übrigens oben erbracht.

Wenn x_1 eine Wurzel einer ganzen rationalen Funktion f(x) ist, so ist diese Funktion durch $(x - x_1)$, den Linearfaktor (s. oben), teilbar. D. h.

$$\frac{f(x)}{(x - x_1)} = f_1(x), \text{ oder } f(x) = (x - x_1)f_1(x).$$

Umgekehrt: wenn eine ganze Funktion durch den Linearfaktor $(x - x_1)$ teilbar ist, so ist x_1 eine Wurzel der Funktion. Denn:

$$\begin{aligned} f(x) &= a_0x^n + a_1x^{n-1} \ldots + \ldots\ldots + a_{n-1}x + a_n \\ f(x_1) &= a_0x_1^n + a_1x_1^{n-1} \ldots + \ldots\ldots + a_{n-1}x_1 + a_n = 0. \end{aligned}$$

Durch Subtraktion des unteren Ausdrucks vom oberen erhalten wir

$$f(x) = a_0(x^n - x_1^n) + a_1(x^{n-1} - x_1^{n-1}) + \ldots\ldots + a_{n-1}(x - x_1) \quad \ldots\ldots \quad 1)$$

Die Klammerausdrücke

$$x^r - x_1^r$$

lassen sich aber durch $(x - x_1)$ dividieren:

$$x^r - x_1^r = (x - x_1)(x^{r-1} + x^{r-2}.x_1 + x^{r-3}.x_1^2 + \ldots\ldots + x.x_1^{r-2} + x_1^{r-1})$$

Führen wir diese Division mit jeder einzelnen Differenx $x^r - x_1^r$ unserer Gleichung 1) aus, so gelangen wir zu $f_1(x)$, einer Funktion $(n-1)$-ten Grades, so daß der Satz

$$f(x) = (x - x_1)\, f_1(x)$$

bewiesen ist.

Allein, da $f_1(x)$ wiederum eine ganze rationale Funktion ist, so wird sie mindestens eine Wurzel x_2 besitzen und es läßt sich abermals analog zeigen, daß dann

$f_1(x) = (x - x_2) \,.\, f_2(x)$, ferner ebenso, daß
$f_2(x) = (x - x_3) \,.\, f_3(x)$, daß

.
.
.
.
.

$f_{(n-2)}(x) = (x - x_{n-1})\, f_{(n-1)}(x)$
$f_{(n-1)}(x) = (x - x_n)\, f_n$, wo aber $f_n = a_0$, d. h. bereits eine Funktion 0-ten Grades ist.

Wir gelangen somit zum Ausdruck:

$$f(x) = a_0 (x - x_1)(x - x_2)(x - x_3) \ldots\ldots (x - x_{n-1})(x - x_n) \ldots . \quad 2)$$

D. h.: die Funktion $f(x)$ = dem Produkte des höchsten Koeffizienten a_0 mit n Linearfaktoren, entsprechend der Zahl der vorhandenen Wurzeln, nämlich n.

Mit dieser Gleichung aber ist die Funktion $f(x)$ noch nicht bestimmt, da unendlich viele Funktionen n-ten Grades mit so vielen 0-Stellen (Wurzeln) existieren. Erst wenn ich a_0 bestimme, wird $f(x)$ eine bestimmte Funktion sein, von welcher es nur einzige gibt. Zu diesem Zwecke genügt es, wenn ich einem x einen bestimmten Wert erteile und z. B. sage: $x = x_0$ und daher $f(x_0) = y_0$.

Nunmehr ist $f(x)$ bestimmt, denn:

$$f(x_0) = y_0 = a_0 (x_0 - x_1)(x_0 - x_2) \ldots\ldots (x_0 - x_{n-1})(x_0 - x_n);$$

folglich $a_0 = y_0 \,.\, \dfrac{1}{(x_0 - x_1)(x_0 - x_2) \ldots\ldots (x_0 - x_{n-1})(x_0 - x_n)}$.

Wir sehen, daß nur eine solche Zahl a_0 existiert, da sowohl im Zähler des Bruches als auch in dessen Nenner ausschließlich feste konstante Werte vorkommen. Aus 2) folgt:

$$f(x) = y_0 \,.\, \frac{(x - x_1)(x - x_2) \ldots\ldots (x - x_{n-1})(x - x_n)}{(x_0 - x_1)(x_0 - x_2) \ldots\ldots (x_0 - x_{n-1})(x_0 - x_n)} \ldots\ldots \quad 3)$$

Die n Wurzeln $x_1, x_2, x_3 \ldots\ldots x_{n-1}, x_n$ stellen somit n Bedingungen und $x = x_0$ (d. h. $y = y_0$) die $(n+1)$-te Bedingung vor. Erst diese $n+1$ Bedingungen bestimmen eine ganze rationale Funktion n-ten Grades.

Die Interpolationsformel von *Lagrange*.

Es sei folgende Funktion angenommen, die aus rein zweckmäßigen und äußerlichen Gründen n—1-ten Grades ist:

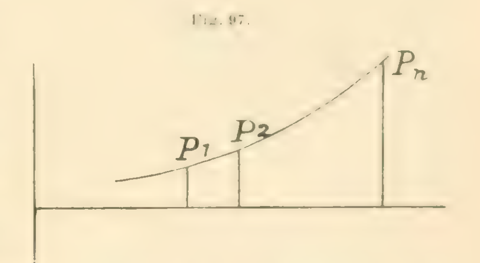
$$y = f(x) = a_0 x^{n-1} + a_1 x^{n-2} + a_2 x^{n-3} + \ldots\ldots + a_{n-1}.$$

Zur eindeutigen Bestimmung einer solchen Funktion dürfen wir n Bedingungen stellen (d. h. eine mehr, als der Grad angibt). Wir wollen diese n Bedingungen in folgender Tabelle festlegen:

für x	nehme y den Wert an
x_1	$y_1 = a_0 x_1^{n-1} + a_1 x_1^{n-2} + \ldots\ldots + a_{n-1}$
x_2	$y_2 = a_0 x_2^{n-1} + a_1 x_2^{n-2} + \ldots\ldots + a_{n-1}$
.	.
.	.
.	.
.	.
x_n	$y_n = a_0 x_n^{n-1} + a_1 x_n^{n-2} + \ldots\ldots + a_{n-1}$

In diesen Gleichungen sind $x_1, x_2, \ldots\ldots x_n$ bekannte Größen, unbekannt sind nur die Koeffizienten $a_0, a_1, \ldots\ldots a_{n-1}$. Da jedoch n Gleichungen mit n Unbekannten, die alle nur in der ersten Potenz vorkommen, vorliegen, so haben wir ein lineares Gleichungssystem mit n Unbekannten, die wir uns algebraisch berechnen müßten. Geometrisch können wir die Funktion als eine Kurve, z. B. eine Parabel n—1-ster Ordnung, vorstellen, die durch n Punkte bestimmt ist:

Fig. 97.



In der Mehrzahl der Fälle, insbesondere wenn n sehr groß ist, ist die praktische Ermittlung von diesen n Koeffizienten eine recht mühsame Arbeit. Ein bequemerer Weg ist der folgende, der uns darüber Rechenschaft geben kann, ob eine empirisch gefundene Kurve einer ganzen Funktion entspricht oder nicht.

Wir konstruieren uns eine Funktion $f_1(x)$, die für x_1 den Wert y_1 annimmt, für alle anderen x-Werte aber, wie $x_2, x_3 \ldots\ldots x_n$, „verschwindet", d. h. 0 wird:

$$f_1(x) = \frac{(x - x_2)(x - x_3)\ldots\ldots(x - x_n)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)\ldots\ldots(x_1 - x_n)} \cdot y_1.$$

Wir wissen, daß diese Funktion $f_1(x)$, die im Zähler n—1 Linearfaktoren enthält, der Formel 3) nachgebildet ist, somit den oben gemachten Anforderungen entspricht. Analogerweise wird

$$f_2(x) = \frac{(x - x_1)(x - x_3)\ldots\ldots(x - x_n)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)\ldots\ldots(x_2 - x_n)} \cdot y_2$$

für $x = x_2$ den Wert y_2 annehmen und für $x_1, x_3, \ldots x_n$ verschwinden müssen.

$$f_n(x) = \frac{(x - x_1)(x - x_2) \ldots (x - x_{n-1})}{(x_n - x_1)(x_n - x_2) \ldots (x_n - x_{n-1})} \cdot y_n$$

aber wird für $x = x_n$ den Wert y_n haben, bei $x_1, x_2 \ldots x_{n-1}$ dagegen verschwinden. $f(x) = f_1(x) + f_2(x) + \ldots + f_n(x)$, oder:

$$f(x) = \frac{(x - x_2)(x - x_3) \ldots (x - x_n)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3) \ldots (x_1 - x_n)} \cdot y_1 + \frac{(x - x_1)(x - x_2) \ldots (x - x_n)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3) \ldots (x_2 - x_n)} \cdot y_2 +$$
$$+ \ldots + \frac{(x - x_1)(x - x_2) \ldots (x - x_{n-1})}{(x_n - x_1)(x_n - x_2) \ldots (x_n - x_{n-1})} y_n$$

stellt offenbar eine ganze Funktion $(n-1)$sten Grades vor, die für x_1 den Wert y_1, für $x_2 \ldots y_2$ und für $x_n \ldots y_n$ annimmt, d. h. n verschiedene Werte von x.

Fig. 98.

Diese Formel aber können wir als Interpolationsformel gebrauchen. Das folgende Beispiel soll die Anwendbarkeit als solche näher beleuchten:

Wir beobachten die Abhängigkeit einer physikalischen Variablen, z. B. Volumen, Druck, Geschwindigkeit, von der Temperatur und finden die Kurve der Fig. 98.

Wir möchten an Hand der erhaltenen Daten gerne erfahren, ob diese Kurve beispielsweise der Funktion

$$y = ax^2 + bx + c$$

gehorcht? Da diese eine quadratische Funktion ist, so dürfen wir nach dem Gesagten 3 Bedingungen stellen. Ich greife aus den gewonnenen experimentellen Daten 3 willkürlich heraus, und zwar:

x (Temperatur)	y (Volum)
x_1	y_1 . . . . Punkt P_1
x_2	y_2 . . . . „ P_2
x_3	y_3 . . . . „ P_3

Nach der zuletzt erörterten Formel stellen wir folgende Gleichung auf:

$$y = \frac{(x - x_2)(x - x_3)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)} \cdot y_1 + \frac{(x - x_1)(x - x_3)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)} \cdot y_2 + \frac{(x - x_1)(x - x_2)}{(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)} \cdot y_3.$$

Jetzt substituieren wir im Zähler statt x die Temperatur x_4, für welche wir das zugehörige y_4 (Punkt P_4 der Kurve) bereits auf dem Versuchswege

ermittelt haben, und berechnen y. Finden wir nun, daß der gefundene Wert von y_4 mit dem berechneten Wert übereinstimmt, so folgt unsere Kurve in der Tat der ganzen Funktion II. Grades $y = ax^2 + bx + c$. Dann wird die Formel auch für y_5 und y_6 stimmen.

Ist es hingegen nicht der Fall, so greifen wir 4 Daten aus unserem Versuch heraus und prüfen auf analogem Wege, ob unsere Kurve $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$ gehorcht usw.

Die allgemeine rationale Funktion.

Bei der ganzen rationalen Funktion konstruierten wir y aus x unter Anwendung der Addition, Subtraktion und Multiplikation. Nun wollen wir auch die vierte Grundoperation, die Division, heranziehen, z. B.

$$f(x) = 3x - \frac{1}{x} + \frac{6 + \frac{2}{x^2}}{x} + \ldots\ldots - \ldots\ldots$$

Wir gelangen somit zu Brüchen von mehr oder weniger komplizierter Form, und es ergibt sich die Frage, in welcher Weise wir eine solche allgemeine rationale Funktion des Näheren untersuchen.

Zunächst werden wir in solchen Fällen wie die letzte Gleichung den Ausdruck ordnen und einen Generalnenner suchen. Auf diesem Wege kann ich jeden Ausdruck auf die folgende allgemeine Form bringen:

$$y = \frac{a_0 x^r + a_1 x^{r-1} + a_2 x^{r-2} + \ldots + a_r}{b_0 x^s + b_1 x^{s-1} + b_2 x^{s-2} + \ldots + b_s} = \frac{f(x)}{g(x)}.$$

Wir erhalten somit einen Bruch, dessen Zähler eine Funktion $f(x)$ und dessen Nenner eine Funktion $g(x)$ ist.

Zunächst müssen wir prüfen, ob der so entstandene Bruch wirklich ein Bruch ist oder nur einen solchen vortäuscht. Dieser Fall trifft zu, wenn der Nenner im Zähler restlos enthalten ist, z. B.: $\frac{2(x-1)}{(x-1)} = 2$ oder $\frac{ax(x-3)}{(x-3)} = ax$. In diesem Falle erhalten wir eine ganze rationale Funktion, die wir schon oben kennen gelernt haben. Dieser Fall sei somit hier ausgeschlossen und wir nehmen an, daß ein wirklicher Bruch vorliegt. Aber selbst in diesem Falle lassen sich oft bedeutende Vereinfachungen herbeiführen. Es können z. B. Zähler und Nenner einen gemeinsamen Teiler besitzen: der Bruch ist reduzibel, z. B.

$$\begin{aligned} f(x) &= f_1(x) \,.\, h(x) \\ g(x) &= g_1(x) \,.\, h(x) \end{aligned} \quad \text{und} \quad \frac{f(x)}{g(x)} = \frac{f_1(x) \,.\, h(x)}{g_1(x) \,.\, h(x)} = \frac{f_1(x)}{g_1(x)}.$$

$h(x)$ war in diesem Falle der größte gemeinsame Teiler, den wir im gegebenen Falle nach den gewöhnlichen algebraischen Methoden (Methode des Algorithmus von *Euklid*) auffinden können.

Angenommen, wir haben diese Vereinfachung vollzogen, und unser Bruch ist irreduzibel. Jetzt kann unsere Funktion ein echter oder ein unechter Bruch sein.

Ein **unechter** Bruch liegt vor, wenn der Grad des Zählers $r \geqq$ als der Grad des Nenners s. Ein echter Bruch ist vorhanden, wenn $r < s$.

Echte und unechte Funktionsbrüche.

$$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{a_0 x^r + a_1 x^{r-1} + a_2 x^{r-2} + \ldots + a_r}{b_0 x^s + b_1 x^{s-1} + b_2 x^{s-2} + \ldots + b_s} =$$

$$= \frac{x^r\left(a_0 + a_1 \frac{1}{x} + a_2 \frac{1}{x^2} + \ldots a_r \frac{1}{x^r}\right)}{x^s\left(b_0 + b_1 \frac{1}{x} + b_2 \frac{1}{x^2} + \ldots b_s \frac{1}{x^s}\right)} =$$

$$= \frac{1}{x^{s-r}} \cdot \frac{a_0 + a_1 \frac{1}{x} + a_2 \frac{1}{x^2} + \ldots b_r \frac{1}{x^r}}{b_0 + b_1 \frac{1}{x} + b_2 \frac{1}{x^2} + \ldots b_s \frac{1}{x^s}} \quad \ldots\ldots\ldots\ 1)$$

1. $r < s$, folglich ist $s - r$ positiv, z. B. $\frac{1}{x^6}$. Es soll x wachsen, ∞ groß werden, d. h. größer als jede noch so große angebbare Zahl; der reziproke Wert von x wird in diesem Falle ∞ klein. Folglich nähert sich der Zähler der Gleichung 1) dem Grenzwerte a_0, der Nenner b_0, der Bruch $\frac{a_0}{b_0}$ und

$$\lim_{x=\infty} \frac{f(x)}{g(x)} = 0.$$

Ein echter Funktionsbruch verschwindet für $x = \infty$.

2. $r = s$; $\frac{1}{x^{s-r}}$ wird somit $= 1$. Wächst x über alle Grenzen, so wird $\frac{1}{x}$ ∞ klein und

$$\lim_{x=\infty} \frac{f(x)}{g(x)} = \frac{a_0}{b_0}.$$

3. $r > s$; $s - r$ wird negativ, z. B. $\frac{1}{x^{-6}} = x^6$.

$$\frac{f(x)}{g(x)} = x^{r-s} \cdot \frac{a_0 + \ldots}{b_0 + \ldots} \quad \text{und} \quad \lim_{x=\infty} \frac{f(x)}{g(x)} = \infty.$$

Ist der Grad des Zählers mit dem Grade des Nenners identisch, so ist der Grenzwert endlich. Der letztere ist beim unechten Bruch $= \infty$.

Die algebraische Summe von n unechten Funktionsbrüchen ist wieder ein unechter Bruch; ein echter Bruch kann nie in die Summe von unechten Brüchen zerlegt werden.

$$\frac{f(x)}{g(x)} + \frac{f_1(x)}{g_1(x)} = \frac{f(x) \cdot g_1(x) + f_1(x) \cdot g(x)}{g(x) \cdot g_1(x)}.$$

$f(x)$ besitzt den Grad: r,
$f_1(x)$ „ „ „ r_1,
$g(x)$ „ „ „ s,
$g_1(x)$ „ „ „ s_1,

und es sei, da die beiden Brüche echt sind,

$$r < s \text{ und } r_1 < s_1 .$$

Der Grad des Zählers im Summenbruch wird $(r + s_1)$ und $(r_1 + s)$, des Nenners aber $(s + s_1)$ (denn $x^a \cdot x^b = x^{a+b}$). Da $(r + s_1) < (s + s_1)$, also auch $(r_1 + s) < (s + s_1)$, ist obige Behauptung bewiesen.

Ein unechter Funktionsbruch kann stets in die Summe einer ganzen Funktion und eines echten Bruches zerlegt werden. Dies geschieht durch einfache algebraische Division, z. B.:

$$\frac{3x^3 - x^2 + 2x - 5}{x^2 + 3} = 3x - 1 + \frac{-7x - 2}{x^2 + 3}$$

(eine unecht gebrochene rationale Funktion) (eine ganze Funktion) (eine echt gebrochene Funktion).

Wir ziehen die Schlußfolgerung: Durch geeignete algebraische Operationen vermögen wir jede gebrochene rationale Funktion so zu vereinfachen, daß schließlich höchstens die algebraische Summe einer ganzen Funktion und einer echt gebrochenen Funktion zurückbleibt.

Unsere Aufgabe reduziert sich demzufolge auf Methoden, die zur Vereinfachung kompliziert gebauter echt gebrochener irreduzibler Funktionen geeignet sind.

Zerlegung in Partialbrüche.

Diese Methode ist durch die Zerlegung eines echten Funktionsbruches in Partialbrüche gegeben. Es sei der Bruch $\frac{f(x)}{g(x)}$ angenommen, in welchem der Nenner n-ten, der Zähler hingegen höchstens $n-1$-ten Grades ist. Die n Wurzeln sind voneinander alle verschieden.

Dann ist $g(x) = b_0 (x - x_1)(x - x_2) \ldots (x - x_n)$.

b_0 kann ich entfernen, indem ich es in den Zähler $f(x)$ bringe und dort von jedem Koeffizienten den b_0-ten Teil nehme $\left(\frac{a_1}{b_0}, \frac{a_2}{b_0}, \ldots \frac{a_n}{b_0}\right)$.
Dann bleibt:

$$g(x) = (x - x_1)(x - x_2) \ldots (x - x_n).$$

$\frac{f(x)}{g(x)}$ läßt sich als eine Summe von n ganz einfachen Brüchen — Partialbrüchen — darstellen:

$$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{c_1}{x-x_1} + \frac{c_2}{x-x_2} + \frac{c_3}{x-x_3} + \ldots + \frac{c_n}{x-x_n},$$

wo $c_1, c_2, \ldots c_n$ konstante Werte sind.

Damit ist unsere Aufgabe gelöst, denn eine einfachere Zerlegung als in Partialbrüche, deren Zähler eine konstante Größe und deren Nenner ein Linearfaktor ist, ist undenkbar.

Der Beweis dieser Möglichkeit ist nicht schwierig:

$$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{f(x)}{(x-x_1)\,g_1(x)}, \text{ wo } g_1(x) = (x-x_2)(x-x_3)\ldots(x-x_n).$$

Ich versuche, aus $\frac{f(x)}{g(x)}$ sogleich einen Partialbruch $\frac{c_1}{x-x_1}$ abzuziehen:

$$\frac{f(x)}{g(x)} - \frac{c_1}{x-x_1} = \frac{f(x) - c_1 \cdot g_1(x)}{(x-x_1) \cdot g_1(x)}.$$

Jetzt wähle ich für die Konstante c_1, über die ich frei verfügen kann, zweckmäßigerweise

$$c_1 = \frac{f(x_1)}{g_1(x_1)},$$

womit c_1 ein für alle Male festgelegt ist. Der Zähler $f(x) - c_1 g_1(x)$ aber nimmt für $x = x_1$ und $c_1 = \frac{f(x_1)}{g_1(x_1)}$ den Wert Null an, d. h. er verschwindet bei x_1. Folglich muß nach dem oben Gesagten:

$$f(x) - c_1 \cdot g_1(x) = (x-x_1) f_1(x),$$

denn x_1 ist ja eine Wurzel der Funktion $f(x) - c_1 \cdot g_1(x)$. Somit ist

$$\frac{f(x)}{g(x)} - \frac{c_1}{(x-x_1)} = \frac{(x-x_1) \cdot f_1(x)}{(x-x_1) \cdot g_1(x)} = \frac{f_1(x)}{g_1(x)}.$$

Der neue Bruch $\frac{f_1(x)}{g_1(x)}$ besitzt einen Nenner nur noch $(n-1)$-ten Grades (mit den Linearfaktoren $(x-x_2)$, $(x-x_3, \ldots,$ $(x-x_n)$) und einen Zähler $(n-2)$-ten Grades, ist somit wieder echt und irreduzibel. Analog wird für ihn:

$$\frac{f_1(x)}{g_1(x)} - \frac{c_2}{x-x_2} = \frac{f_2(x)}{g_2(x)} \text{ und}$$

$$\vdots$$

$$\frac{f_{n-2}(x)}{g_{n-2}(x)} - \frac{c_{n-1}}{x-x_{n-1}} = \frac{f_{n-1}(x)}{g_{n-1}(x)}, \text{ ferner}$$

$$\frac{f_{(n-1)}(x)}{g_{n-1}(x))} - \frac{c_n}{x-x_n} = 0.$$

Eine Addition führt uns zum Ausdruck:

$$\frac{f(x)}{g(x)} - \frac{c_1}{x - x_1} - \frac{c_2}{x - x_2} - \ldots - \frac{c_n}{x - x_n} = 0 \text{ und}$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{c_1}{x - x_1} + \frac{c_2}{x - x_2} + \ldots + \frac{c_n}{x - x_n}.$$

Die Konstanten $c_1, c_2 \ldots c_n$ sind hier nach bestimmten Vorschriften gebildet worden, so daß

$$c_1 = \frac{f(x_1)}{g_1(x_1)} = \frac{f(x_1)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)\ldots(x_1 - x_n)}$$

$$c_2 = \frac{f(x_2)}{g_2(x_2)} = \frac{f(x_2)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)\ldots(x_2 - x_n)}$$

$$\vdots$$

$$c_n = \frac{f(x_n)}{g_n(x_n)} = \frac{f(x_n)}{(x_n - x_2)(x_n - x_3)\ldots(x_n - x_{n-1})}.$$

Und da

$$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{c_1}{x - x_1} + \frac{c_2}{x - x_2} + \ldots + \frac{c_n}{x - x_n}, \text{ ist}$$

$$f(x) = \frac{c_1}{x - x_1} g(x) + \frac{c_2}{x - x_2} g(x) + \ldots + \frac{c_n}{x - x_n} g(x);$$

wenn wir nun statt $c_1, c_2 \ldots c_n$ die obigen Werte einsetzen, so erhalten wir $\left(\text{da } g(x) = (x - x_1)(x - x_2)\ldots(x - x_n)\right)$:

$$f(x) = \frac{(x - x_2)(x - x_3)\ldots(x - x_n)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)\ldots(x_1 - x_n)} f(x_1) +$$

$$+ \frac{(x - x_1)(x - x_3)\ldots(x - x_n)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)\ldots(x_2 - x_n)} f(x_2) + \ldots$$

$$\ldots + \frac{(x - x_1)(x - x_2)\ldots(x - x_{n-1})}{(x_n - x_1)(x_n - x_2)\ldots(x_n - x_{n-1})} f(x_n),$$

in welchem Ausdruck wir die oben behandelte *Lagrange*sche Interpolationsformel wiedererkennen.

Beispiele.

1. Es sei gegeben: $\frac{x^2 + 2}{(x - 1)(x + 1)x}$, als ein echter Bruch, und er möge in Partialbrüche geteilt werden. Nach dem Gesagten ist

$$\frac{x^2 + 2}{(x - 1)(x + 1)x} = \frac{a}{x - 1} + \frac{b}{x + 1} + \frac{c}{x},$$

wo a, b und c die Konstanten (oben $c_1, c_2 \ldots c_n$) sind.

In unserem Falle ist somit

$$g(x) = (x - x_1)(x - x_2)(x - x_3) = (x - 1)(x + 1)x,$$

folglich $x_1 = 1$, $x_2 = -1$, $x_3 = 0$. Es ist

$$(x^2 + 2) = a(x + 1)x + b(x - 1)x + c(x + 1)(x - 1).$$

Für $x = 1$ wird $x^2 + 2 = 3 = 2a$, folglich $a = \frac{3}{2}$

„ $x = -1$ „ $x^2 + 2 = 3 = 2b$, „ $b = \frac{3}{2}$

„ $x = 0$ „ $x^2 + 2 = 2 = -c$, „ $c = -2$.

Somit ist $\frac{x^2 + 2}{(x - 1)(x + 1)x} = \frac{3}{2(x - 1)} + \frac{3}{2(x + 1)} - \frac{2}{x}$.

2. Ebenso ist $\frac{x + 3}{(2x - 1)(3x + 1)} = \frac{a}{(2x - 1)} + \frac{b}{(3x + 1)}$, wo $x_1 = \frac{1}{2}$ und $x_2 = -\frac{1}{3}$ sein wird. Da $(x + 3) = a(3x + 1) + b(2x - 1)$, ist nach erfolgter Substitution von x_1 und x_2: $a = 1$ und $b = -\frac{8}{5}$.

Schwieriger sind jene Brüche zu behandeln, in deren Nennern die n Wurzeln voneinander nicht alle verschieden sind; eine solche Funktion hat die Form

$$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{f(x)}{(x - a)^\alpha \cdot (x - b)^\beta \cdot \ldots \cdot (x - e)^\lambda}.$$

Das folgende Beispiel zeigt hier das geeignete Verfahren:

$$\frac{x + 2}{x^2(x - 1)^3} \text{ oder } = \frac{x + 2}{(x - 0)^2 \cdot (x - 1)^3} = \text{(zerlegt)}$$

$$\frac{a}{(x - 0)^2} + \frac{b}{(x - 0)} + \frac{c}{(x - 1)^3} + \frac{d}{(x - 1)^2} + \frac{e}{(x - 1)}.$$

Somit:

$$(x + 2) = a(x - 1)^3 + b(x - 1)^3 x + cx^2 + d(x - 1) \cdot x^2 + e(x - 1)^2 x^2.$$

Für $x_1 = 0$ wird $x + 2 = 2 = a(0 - 1)^3 = -a$; $a = -2$.

„ $x_2 = 1$ „ $x + 2 = 3 = c$; $c = 3$.

Weitere Werte für x stehen uns nicht zu Gebote, wir müssen aus diesem Grunde folgende Überlegungen machen: Der linke Ausdruck in unserer Gleichung (d. h. $x + 2$) und der rechte Ausdruck sind gleich, daher auch identisch. Folglich müssen auch die beiderseitigen Koeffizienten gleich sein. $(x + 2)$ kommt aber in der ersten Potenz vor; aus diesem Grunde müssen die Koeffizienten aller höheren Potenzen rechts = Null sein. Daher ist, wenn wir mit der vierten Potenz von x anfangen,

$$b + e = 0 \text{ und } b = -e.$$

Die Koeffizienten der dritten Potenz:

$$a - 3b + d - 3e = 0, \text{ folglich für } a = -2, \text{ ferner } b = -e;$$
$$-2 + 3e + d - 3e = 0 \text{ und } d = 2.$$

Die Koeffizienten der ersten Potenz: $4a - 2b = 1$ usw.

Der Ausdruck

$$\frac{x^2 - 3x + 2}{(x^2 - 1)^2} = \frac{x^2 - 3x + 2}{(x-1)^2(x+1)^2} = \frac{a}{(x-1)^2} + \frac{b}{(x-1)} + \frac{c}{(x+1)^2} + \frac{d}{(x+1)}$$

$$\left.\begin{array}{l} x_1 = -1 \\ x_2 = 1 \end{array}\right\} \text{usw.}$$

Weitere Beispiele findet man in der **Integralrechnung**, wo die Zerlegung in Partialbrüche eine fundamentale Methode bedeutet. Hier wurde sie nur dem Zusammenhange mit der Funktionslehre zuliebe behandelt.

Wir haben bisher $y = \frac{f(x)}{g(x)}$ gebildet, indem wir mit x die 4 Grundoperationen vorgenommen haben. y war stets eine **explizite** Form von x. Die **implizite Form** wäre:

$$y \cdot g(x) - f(x) = 0 \text{ oder allgemeiner } y \cdot f_0(x) + f_1(x) = 0.$$

Wir sehen, daß in dieser Gleichung y als **Wurzel** einer **linearen Funktion** auftritt, in welcher $f_0(x)$ und $f_1(x)$ ganze rationale Funktionen von x, die Rolle der Koeffizienten $(a_0, a_1 \ldots)$ übernommen haben.

Wir können also behaupten: Tritt y in der impliziten Gleichung als Wurzel einer linearen Funktion auf, so ist y eine rationale Funktion von x.

In der Gleichung

$$y^2 \cdot f_0(x) + y f_1(x) + f_2(x) = 0,$$

die in bezug auf y quadratisch ist und in der $f_0(x)$, $f_1(x)$ und $f_2(x)$ wiederum ganze rationale Funktionen von x sind, können wir eine neue Art von Funktion erblicken; zu jedem Wert von x gehören 2 Werte von y: die **Funktion ist nicht mehr eindeutig**. Wir wissen, daß

$$y = \frac{-f_1(x) \pm \sqrt{(f_1(x))^2 - 4 f_0(x) f_2(x)}}{2 f_0(x)}.$$

Mit anderen Worten: Wir bilden y aus x nicht mehr mit Hilfe der 4 Grundoperationen allein, sondern zu diesen tritt noch das Radizieren (Wurzelziehen) hinzu. y **ist eine irrationale Funktion** von x.

Die allgemeine Form einer solchen Funktion ist folglich:

$$y^n f_0(x) + y^{n-1} f_1(x) + y^{n-2} f_2(x) + \ldots + y \cdot f_{n-1}(x) + f_n(x) = 0,$$

wo $f_0, f_1, f_2 \ldots f_n$ **ganze rationale** Funktionen von x sind, und wo $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$ — Diese Gleichung ist aber gleichzeitig die allgemeine

Form aller bisher kennen gelernten ganzen rationalen, allgemeinen rationalen und irrationalen Funktionen, die wir mit dem gemeinsamen Namen algebraische Funktionen bezeichnen. Ist der Grad $n = 1$, so haben wir eine rationale Funktion, da y als lineare Wurzel auftritt (s. oben), ist hingegen $n < 1$, so haben wir eine irrationale Funktion (n-deutig) vor uns.

Allgemeine Übersicht über die sub 1. besprochenen Funktionen.

Die algebraische Funktion:

$$y^n f_0(x) + y^{n-1} f_1(x) + y^{n-2} f_2(x) + \dots + y \cdot f_{(n-1)}(x) + f_n(x) = 0$$

n = positive ganze Zahl, 1, 2, 3 ....

$f_0, f_1, f_2, \dots f_n$ sind ganze rationale Funktionen von x und zwar r_0-, r_1-, r_2-ten Grades.

a) Bei $n > 1$ erhalten wir eine n-deutige irrationale Funktion, in der y aus x durch Addition, Subtraktion, Multiplikation, Division und Radizieren entstand (Beispiele s. unten).

b) Ist $n = 1$, so gelangen wir zur allgemeinen rationalen Funktion

$$y f_0(x) + f_1(x) = 0,$$

die eindeutig ist und in der y aus x durch die 4 ersten Operationen entsteht. Dann ist

$$y = -\frac{f_1(x)}{f_0(x)}.$$

Ist $f_0(x)$ in dieser Gleichung in bezug auf x nullten Grades, so kommen wir zu

$$y + g(x) = 0$$
$$\text{und } y = -g(x)$$

und wir haben die ganze rationale Funktion r-ten Grades.

Spezialbeispiele der behandelten Funktionen.

Die Gerade.

Die Gerade ist eine ganze rationale Funktion ersten Grades von der Formel

$$y = ax + b \quad \dots \dots \dots \dots \quad 1)$$

Die Eigenschaften einer solchen Funktion sind uns schon bekannt. So wissen wir, daß a und b konstante Werte sind, daß

$$a = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \operatorname{tg} \alpha$$

den Richtungskoeffizient der Geraden darstellt, ferner daß für $x = 0$ die Ordinate $= b$ wird. Diese 2 Daten genügen uns, um jede beliebige Gerade geometrisch konstruieren zu können: da $n + 1$ Bedingungen eine Funktion n-ten Grades bestimmen, unsere Funktion aber ersten Grades ist.

Wir wollen den speziellen Fall betrachten, in welchem in Gleichung I $b = 0$ ist. Dann wird

$$y = ax.$$

Jede Gerade dieser Formel muß durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems gehen, denn es wird für $x_1 = 0$ die Ordinate

$$y_1 = 0.$$

Es sei außerdem die Konstante $a = 1$, dann nimmt die Gerade die Formel

$$y = x$$

an. Da der Richtungskoeffizient $\operatorname{tg}\alpha = 1$ ist, so wird diese Gerade mit der x-Achse den Winkel von 45° einschließen müssen (s. Fig. 90, wo $\alpha' = 45°$), weil $\operatorname{tg} 45° = 1$.

Ist $a = -1$, so besitzt die Gerade die Formel

$$x = -x$$

und da in diesem Falle der Richtungskoeffizient $\operatorname{tg}\alpha = -1$, d. h. negativ ist, so wird diese Gerade mit der x-Achse den Winkel $-45°$ einschließen (s. Fig. 90). Im ersteren Falle entsprechen zunehmenden x-Werten zunehmende y-Werte (d. h. $\operatorname{tg}\alpha'$ positiv): die Kurve (hier Gerade) steigt; im letzteren Falle hingegen (algebraisch) zunehmenden x-Werten fallende y-Werte ($\operatorname{tg}\alpha''$ negativ): die Kurve sinkt. Die Richtungen der Geraden sind in den Figuren durch Pfeile angedeutet.

Kehren wir zur ursprünglichen Formel $y = ax + b$ zurück und betrachten wir den Fall $a = 0$; dann ist

$$x = b.$$

Eine solche Gerade muß mit der x-Achse parallel verlaufen (Fig. S. 281).

Es sei $a = 1$ und folglich $y = x + b$. Diese Gerade wird mit der x-Achse wiederum den Winkel 45° einschließen und die y-Achse im Punkte b schneiden.

Für $y = \frac{3}{7}x - 3$ ist $\operatorname{tg}\alpha = \frac{3}{7}$ und $b = -3$. Diese Gerade wird die y-Achse bei $y = -3$ und die x-Achse in $y_1 = 0$ schneiden:

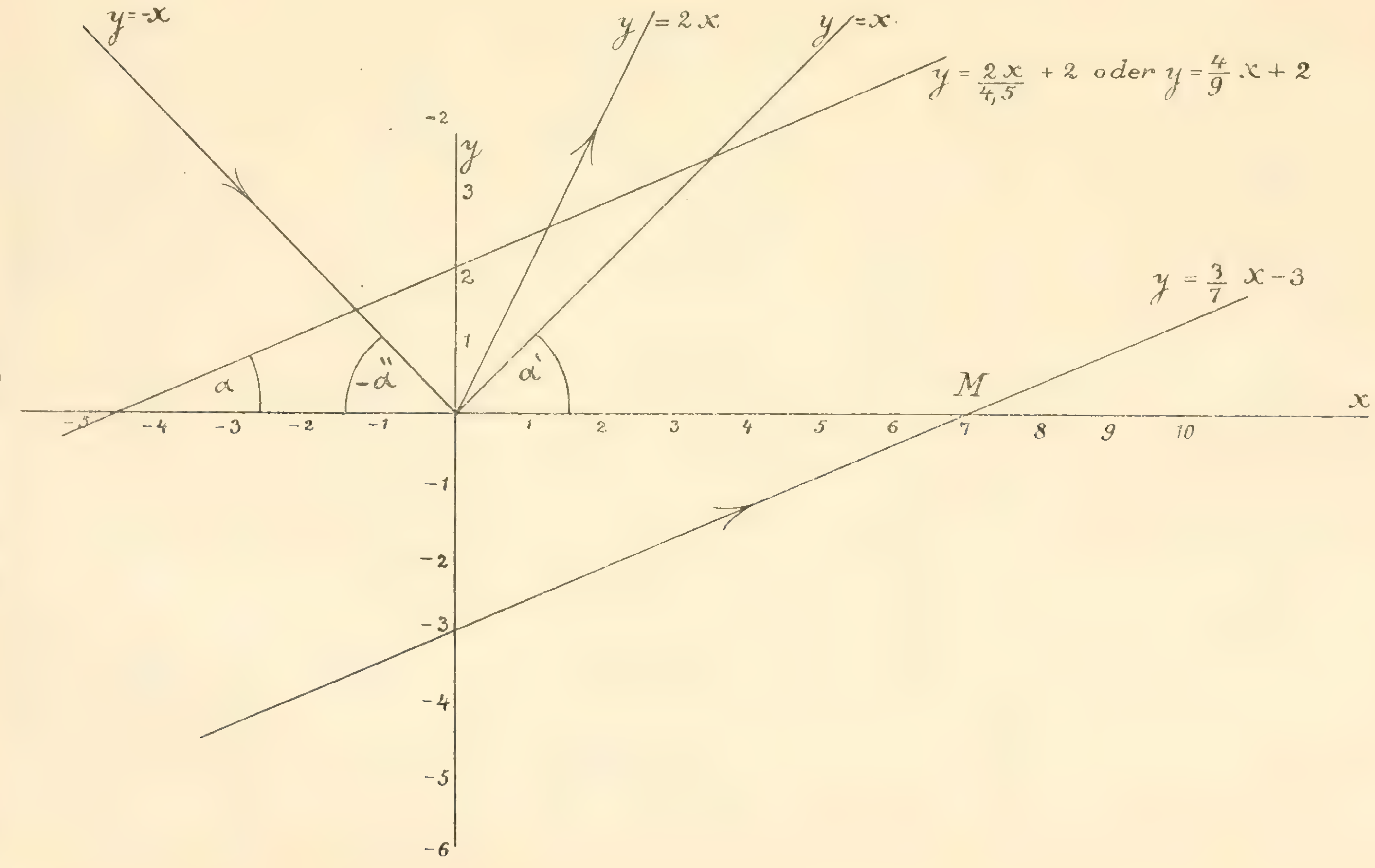
$$\frac{3}{7}x_1 - 3 = 0, \text{ d. h. } x_1 = 7.$$

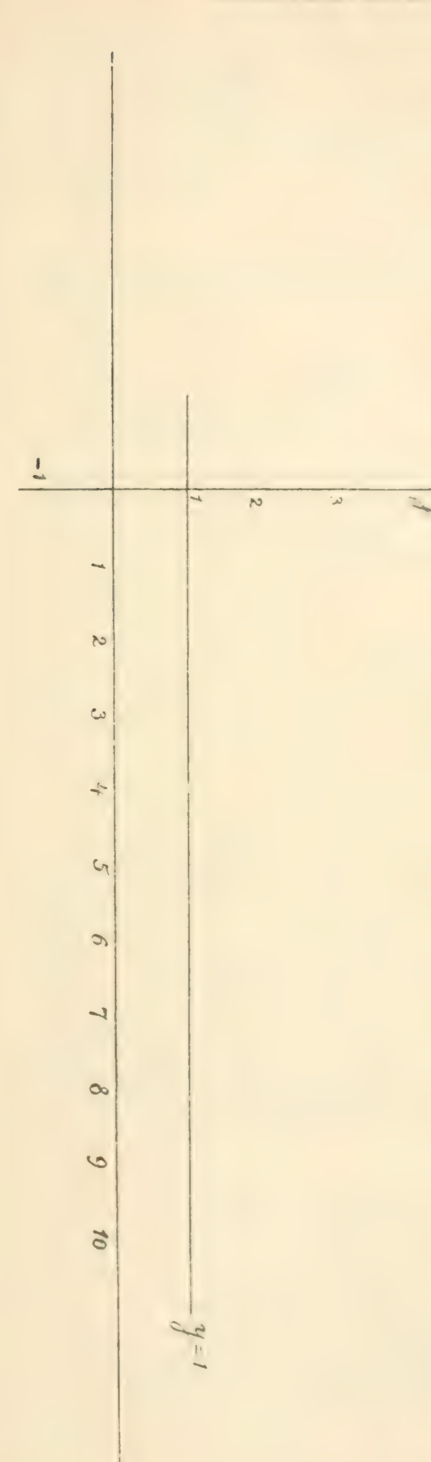
Auch hier entsprechen algebraisch zunehmenden y-Werten zunehmende x-Werte: die Gerade steigt, $\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{3}{7}$ ist positiv.

Der Differentialquotient (S. 256) der Geraden $y = ax + b$

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta y}{\Delta x}.$$

Fig. 99.





Wir wissen, daß die mittlere Änderung

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_1 - y}{x_1 - x} = \frac{f(\Delta x + x) - f(x)}{\Delta x}$$

$$\text{und } \Delta x = x_1 - x$$

$$f(\Delta x + x) = f(x_1 - x + x) = f(x_1).$$

$$f(x_1) = ax_1 + b.$$

$$f(\Delta x + x) - f(x) = ax_1 + b - (ax + b) = a(x_1 - x) = a\Delta x;$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{a \, . \, \Delta x}{\Delta x} = a \text{ und}$$

$$\lim \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim a = a,$$

weil ja der „Grenzwert einer Konstanten“ stets die Konstante selbst sein muß.

Wir sehen: Bei der Geraden sind Differenzenquotient und Differentialquotient miteinander identisch und beide gleich dem Richtungskoeffizienten a.

Die Gerade als naturwissenschaftliche Funktion.

Entsprechen gleichen Änderungen einer unabhängigen Variablen, z. B. der Temperatur, stets gleiche Änderungen der abhängigen Variablen, z. B. des Volums, Druckes usw., so haben wir eine Erscheinung vor uns, die linearen Gesetzen folgt, z. B.:

$$v_t = at + v_0.$$

In dieser Gleichung ist v_t die abhängige Variable, nämlich das Volumen bei der Temperatur t^0: t ist die unabhängige Variable, die Temperatur. v_0 ist das ursprüngliche Volumen, der konstante Ausgangspunkt unserer Messung, beispielsweise das Volumen bei 0°. Was bedeutet die Konstante a?

Wir wissen, daß $a = \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{v_1 - v}{t_1 - t}$, d. h. die Änderung des Volums mit der Temperatur. Ausgehend vom Volumen v_0, wird $a = v_0 \cdot \alpha$, wo α den Ausdehnungskoeffizienten darstellt. Dadurch wird

$$v_t = v_0 \cdot \alpha \cdot t + v_0 = v_0 (1 + \alpha t).$$

In diesem letztgenannten Ausdruck erkennen wir das *Gay-Lussac*sche Gesetz, dem noch das Gesetz

$$pt = p_0 (1 + \alpha t), \; \alpha = \frac{1}{273}$$

hinzuzufügen ist. Die Änderung des Volums und des Druckes eines idealen Gases mit der Temperatur verläuft somit linear: jedem Grade der Temperaturerhöhung entspricht die gleiche Zunahme des Raumes, bzw. des Druckes, wenn man im ersten Falle bei konstantem Druck, im zweiten hingegen bei konstant gehaltenem Volumen mißt.

Die Parabel.

Betrachten wir die implizite gegebene Gleichung der irrationalen Funktion (S. 278)

$$y^2 f_0(x) + y f_1(x) + f_2(x) = 0$$

und es sei $f_0(x) = 1$, $f_1(x) = 0$ und $f_2(x) = -ax$, so gelangen wir zur in y quadratischen Gleichung

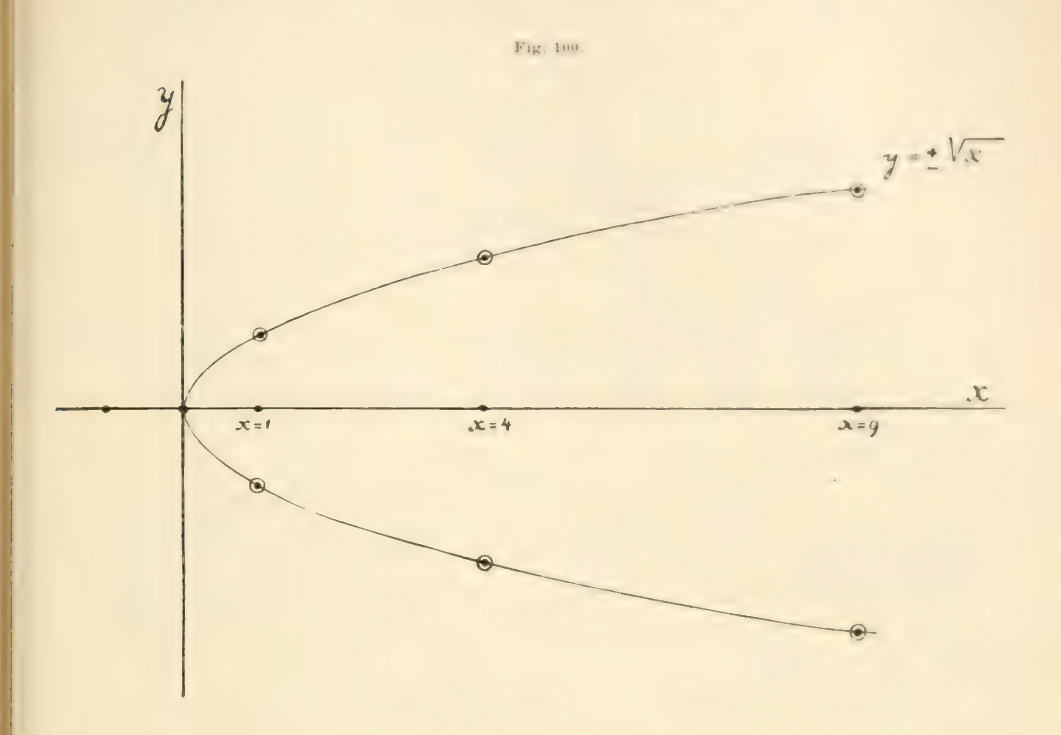
$$y^2 - ax = 0, \text{ oder explizite: } y^2 = ax$$
$$y = \pm \sqrt{ax}$$

Jedem Wert von x entsprechen 2 Werte von y: die Funktion ist zweideutig. Untersuchen wir letztere genauer, etwa nach dem System der Tabelle, indem wir vorher die Konstante a bestimmen. Es sei $a = 1$.

x	y
-1	$\pm \sqrt{-1}$
0	0
1	± 1
4	± 2
9	± 3
16	± 4
25	± 5
⋮	⋮

In ein rechtwinkliges Koordinatensystem getragen:

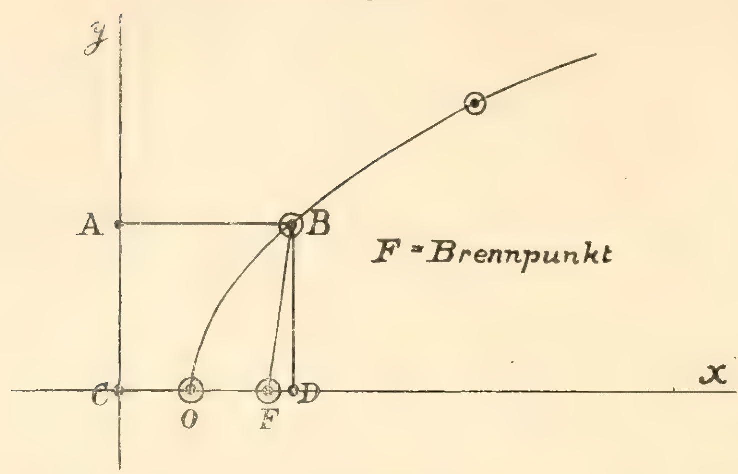
Fig. 100.



x = −1 entspricht in der Tabelle $y = \sqrt{-1}$, ein imaginärer Wert. In der geometrischen Darstellung entspricht einer imaginären Größe kein Wert, da dort bloß reelle Größen veranschaulicht werden können. Jedem anderen Wert von x entsprechen zwei y-Werte, wie die Kurve deutlich zeigt: ein positiver und ein negativer. Diese Kurve nennen wir Parabel. Sie ist gekennzeichnet durch ihre symmetrische Gestalt. Mit steigenden x-Werten werden die y-Werte stets größer, aber man bemerkt gleichzeitig, daß $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ stets kleiner wird. Demgemäß wird auch die Tangente immer weniger steil und wir werden daher schon voraussagen können, daß der Differentialquotient $\frac{dy}{dx}$ numerisch desto kleiner sein wird, je größer x ist. Auf die Ableitung f'(x) wollen wir hingegen erst weiter unten eingehen, da die Differentiation des Ausdruckes $y = \pm\sqrt{ax}$ hier noch mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft wäre.

Es ist ferner aus der Geometrie bekannt, daß die Parabel der „geometrische Ort“ aller Punkte ist, die von einem festen Punkte (Brennpunkt genannt) und von einer gegebenen Geraden die gleiche Entfernung besitzen.

Fig. 101.



Nach dieser Definition ist $FB = AB$, ferner $FO = CO$. Fragen wir, ob wir auf Grund dieser Konstruktion zu unserer algebraischen Funktion gelangen können?

Bezeichnen wir die Entfernung CF mit p, Parameter der Parabel genannt, so ist $CF = 2p$. Da O der Koordinatenanfangspunkt sein möge, wird $OD = x$ und $BD = y$.

Aus dem rechtwinkligen Dreieck FBD folgt

$$\overline{BD}^2 + \overline{FD}^2 = \overline{FB}^2.$$

Nun aber ist $\overline{BD} = y$ und $\overline{FD} = \overline{OD} - \overline{OF} = x - \frac{p}{2}$. Daher ist

$$\overline{FB}^2 = y^2 + (x - \frac{p}{2})^2.$$

$\overline{FB}$ aber ist nach der Definition $= \overline{AB} = x + \frac{p}{2}$. Also ist

$$(x + \frac{p}{2})^2 = y^2 + (x - \frac{p}{2})^2,$$

$$x^2 + px + \frac{p^2}{4} = y^2 + x^2 - px + \frac{p^2}{4} \text{ und } y^2 = 2px.$$

Setzen wir statt der Konstanten $2p = a$, so erhalten wir die algebraische Funktion

$$y^2 = ax, \quad y = \pm\sqrt{ax}.$$

Die Konstante a ist somit nichts anderes als der doppelte Parameter der Parabel. Für $y^2 = x$ ist $2p = 1$ (Fig. 101).

Naturwissenschaftliche Bedeutung. Eine parabolische Funktion werden wir dann antreffen, wenn ein „Wurzelgesetz" herrscht, d. h. wenn

die abhängige Variable mit der Quadratwurzel der unabhängigen Variablen proportional ist:

$$y = K\sqrt{x}.$$

Ein Beispiel für eine solche Abhängigkeit bietet uns z. B. die in der physikalischen Chemie der Fermente bekannte *Schütz*sche Regel. Die in bestimmten Zeiten (t) durch Pepsin verdauten Eiweißmengen (y) verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus diesen Zeiten.

$$y_1 : y_2 = \sqrt{t_1} : \sqrt{t_2}, \text{ oder allgemein } y = K\sqrt{t},$$

in welcher Gleichung K einen Proportionalitätsfaktor bedeutet, der u. a. von der Natur des Vorganges abhängig sein wird.

Umgekehrt, gehorcht eine Fermentspaltung dieser Regel, so muß

$$K = \frac{y}{\sqrt{t}},$$

d. h. die Quotienten aus den in den Zeiten t verdauten Pepsinmengen y und den Quadratwurzeln aus den zugehörigen Zeiten müssen konstante Zahlen ergeben.

Wir kommen jetzt zu einem neuen speziellen Fall der implizite gegebenen Gleichung

$$y^2 f_0(x) + y f_1(x) + f_2(x) = 0,$$

in welchem nämlich

$$f_0(x) = 1$$
$$f_1(x) = 0$$
$$f_2(x) = -(ax^2 + b)$$

ist. Eingesetzt erhalten wir:

$$y^2 . 1 + y . 0 - (ax^2 + b) = 0, \text{ oder}$$
$$y^2 = ax^2 + b \text{ und } y = \pm\sqrt{ax^2 + b}.$$

Wir sehen, die Funktion ist in jedem Falle zweideutig.

Der Kreis.

Es sei in der Gleichung $y = \pm\sqrt{ax^2 + b}$ der Wert a negativ, und zwar gleich -1. Dann geht sie über in

$$y = \pm\sqrt{b - x^2}, \text{ z. B. } y = \pm\sqrt{4 - x^2} \; (b = 4)$$

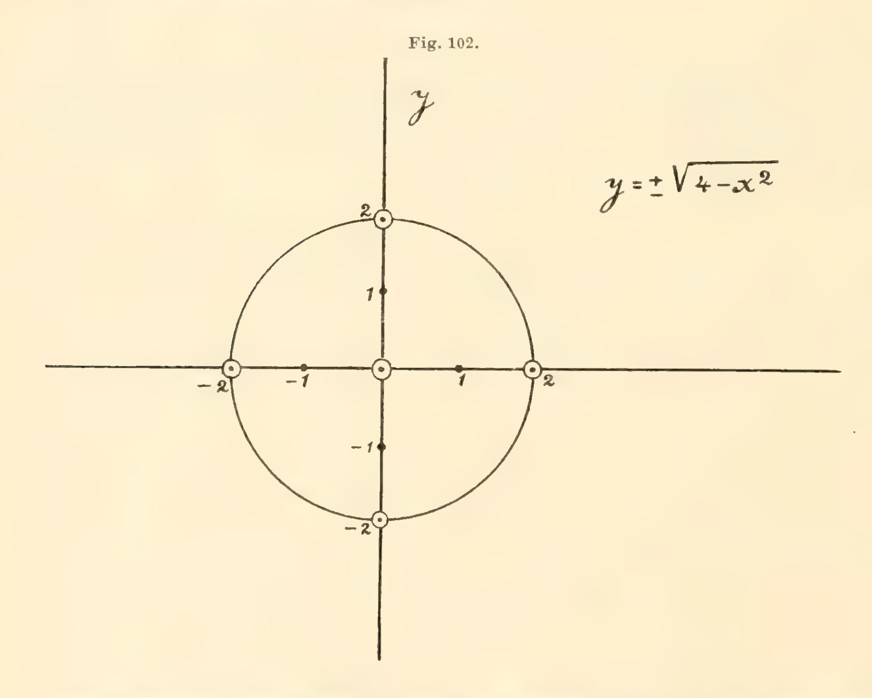
Machen wir uns nach früheren Methoden unsere Tabelle zurecht:

x	y
0	$\pm\sqrt{4} = \pm 2$
1	$\pm\sqrt{3}$
2	0
3	$\pm\sqrt{-5}$, also imaginär
für alle Werte > 2	imaginär
-1	$\pm\sqrt{3}$
-2	0
-3	$\pm\sqrt{-5}$ imaginär
für alle Werte < -2	imaginär

Wir erhalten daher nur in jenen Fällen reelle Werte für y, wenn der numerische Wert b $>$ als der numerische Wert von ax^2 (bei negativem a!).

In ein Koordinatensystem eingetragen:

Fig. 102.



Wir erhalten einen Kreis, dessen Mittelpunkt mit dem Koordinatenanfangspunkt O zusammenfällt und dessen Radius $= \sqrt{4}$ ist.

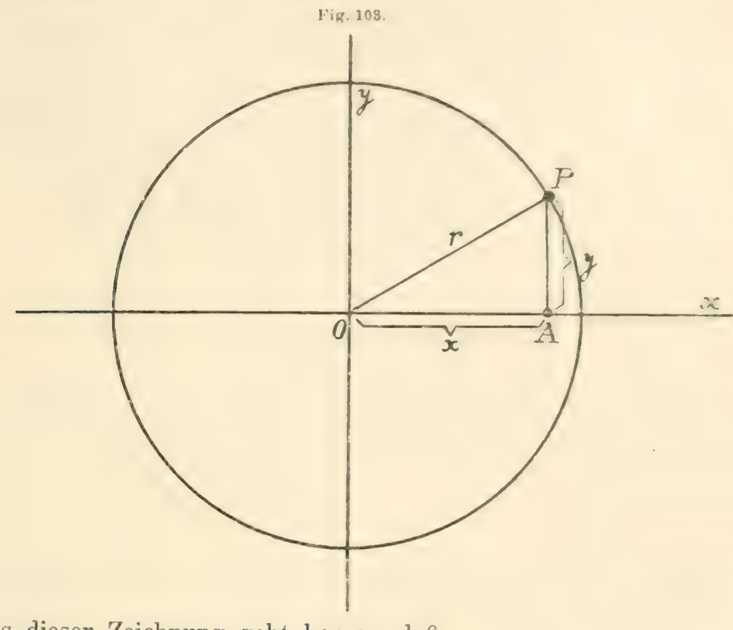
Die Mittelpunktsgleichung des Kreises lautet somit:

$$y = \pm\sqrt{r^2 - x^2} \quad + = \sqrt{4}.$$

Wie bei der Parabel können wir auch hier die Funktion geometrisch ableiten, wenn wir den Kreis als den geometrischen Ort aller Punkte

definieren, die von einem gegebenen Punkte den gleichen Abstand = Halbmesser r, haben.

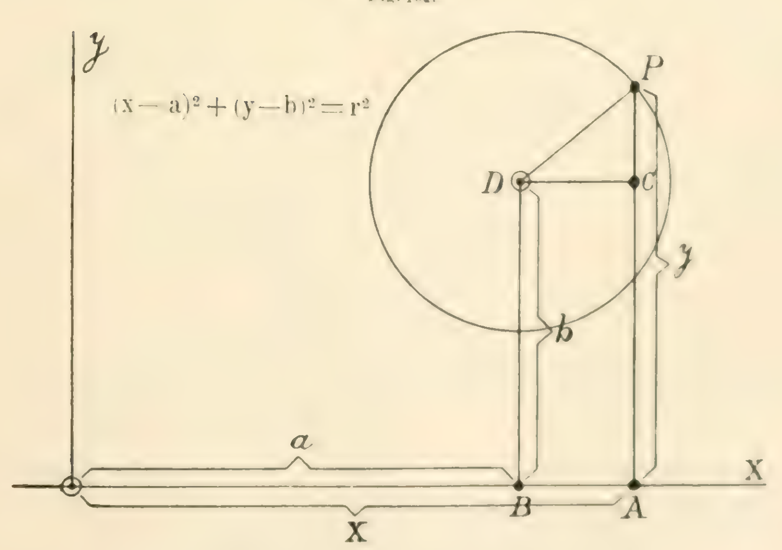
Fig. 103.



Aus dieser Zeichnung geht hervor, daß

$$\overline{OP}^2 = \overline{OA}^2 + \overline{AP}^2, \text{ somit}$$
$$r^2 = x^2 + y^2$$
$$y^2 = r^2 - x^2 \text{ und } y = \pm\sqrt{r^2 - x^2}.$$

Fig. 104.



Wie aber lautet die Gleichung eines Kreises, dessen Mittelpunkt mit dem Anfangspunkt des Koordinatensystems nicht zusammenfällt?

Wir haben uns bereits in mehreren Fällen von der Möglichkeit überzeugen können, eine algebraische Funktion durch analytisch-geometrische Betrachtungen abzuleiten. Versuchen wir nunmehr das umgekehrte, nämnämlich an Hand der geometrischen Definition zur algebraischen Funktion zu gelangen. In Fig. 104 sehen wir einen Kreis, dessen Mittelpunkt D die Koordinaten a und b besitzt. Ein beliebiger Punkt P möge als solche x und y haben. Aus dem rechtwinkligen Dreieck geht hervor:

$$\overline{DP}^2 = \overline{DC}^2 + \overline{CP}^2.$$

Folglich ist, da $\overline{DP} = r$, $\overline{DC} = x - a$ und $\overline{CP} = y - b$,

$$r^2 = (x - a)^2 + (x - b)^2.$$

Diese aber ist die Gleichung eines beliebigen Kreises, die sofort in die oben abgeleitete Mittelpunktsgleichung übergeht, sobald $a = 0$ und $b = 0$ wird.

Die Ellipse.

Zurückkehrend zum Ausgangspunkte unserer Betrachtungen, nämlich zur Gleichung

$$y = \pm \sqrt{b - ax^2},$$

wollen wir für a nicht mehr 1 annehmen, sondern eine beliebige (positive) Zahl, z. B. 0,4 und $b = 2$. Die Gleichung lautet

$$y = \pm \sqrt{2 - 0{,}4x^2}.$$

Wieder legen wir eine Tabelle an:

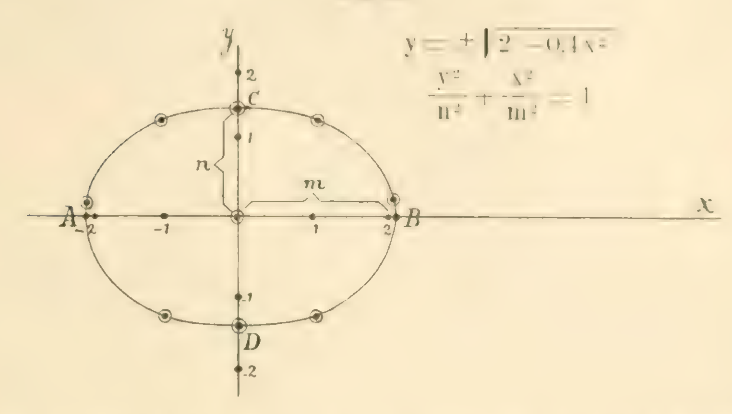
x	y	
1	$\pm \sqrt{1{,}6}$	$= \pm 1{,}263$
2	$\pm \sqrt{0{,}4}$	$\pm 0{,}2$
3	$\pm \sqrt{2 - 3{,}6}$	imaginär
0	$\pm \sqrt{2}$	$= \pm 1{,}414$
−1	$\pm \sqrt{1{,}6}$	$\pm 1{,}263$
−2	$\pm \sqrt{0{,}4}$	$\pm 0{,}2$
−3	$\pm \sqrt{2 - 3{,}6}$	imaginär
.	.	
.	.	
.	.	
.	.	

Wir erhalten (Fig. 105) eine Ellipse, deren Mittelpunkt mit dem Koordinatenanfangspunkt zusammenfällt.

$\overline{AB}$ ist die große Achse, $\overline{CD}$ die kleine Achse.

Im Koordinatensystem:

Fig. 105.



Im Punkte A und B ist $y_1 = 0$, somit ist $y_1 = \pm\sqrt{b - a x_1^2} = 0$, folglich $b = a x_1^2$ und $x_1 = \pm\sqrt{\frac{b}{a}}$.

x_1 ist aber der große Halbmesser der Ellipse, den wir m nennen wollen $(x_1 = m)$,

$$m = \pm\sqrt{\frac{b}{a}} \text{ und } m^2 = \frac{b}{a} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Im Punkte C und D dagegen wird $x_2 = 0$ und $y_2 = \pm\sqrt{b}$;

y_2 ist aber der kleine Halbmesser der Ellipse, den wir mit n bezeichnen werden $(y_2 = n)$,

$$n = \pm\sqrt{b} \text{ und } b = n^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

2) in 1) eingesetzt:

$$m^2 = \frac{n^2}{a}, \text{ folglich } a = \frac{n^2}{m^2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 3)$$

Diese Größen in die Gleichung $y = \pm\sqrt{b - a x^2}$ eingeführt:

$$y^2 = n^2 - \frac{n^2}{m^2} x^2, \text{ oder}$$

$$\frac{y^2}{n^2} + \frac{x^2}{m^2} = 1.$$

Dies ist die Mittelpunktsgleichung der Ellipse, die sofort in die des Kreises übergeht, wenn der große und der kleine Halbmesser einander gleich werden, wenn also

$$m = n = r$$

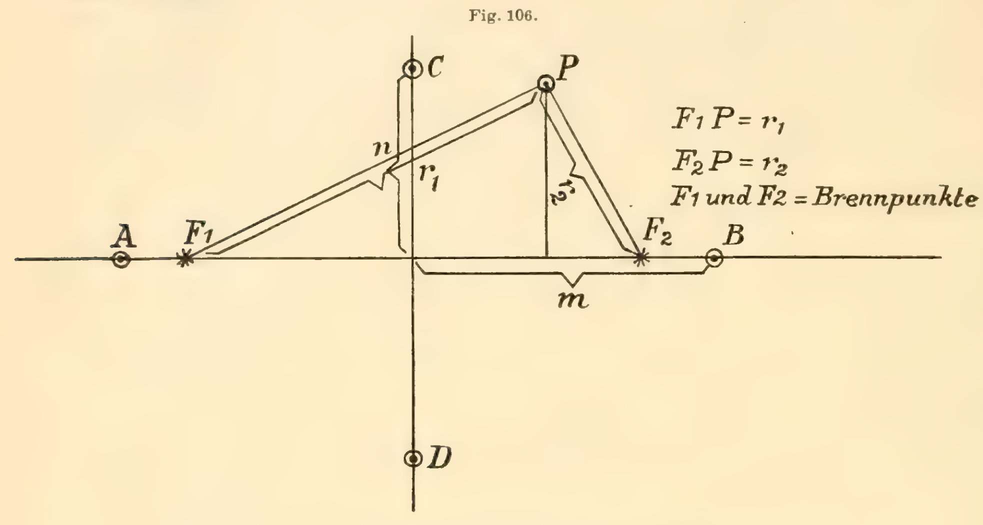
ist. Dann erhalten wir

$$y^2 + x^2 = r^2.$$

Man sieht, der Kreis ist ein Spezialfall der Ellipse.

Es sei erwähnt, daß wir auch die Ellipsenformel mit der Hilfe von rein geometrischen Methoden abzuleiten imstande sind, da die Ellipse als der geometrische Ort aller Punkte aufgefaßt werden kann, für welche die Summe ihrer Entfernungen von zwei festen Punkten einen konstanten Wert besitzt.

Fig. 106.



Ist somit P ein Punkt der Ellipse, so muß sein:

$$r_1 + r_2 = \text{konstant} = 2\,m.$$

Auf die Durchführung der analytisch-geometrischen Ableitung, die sich im Prinzipe jener der Kreisfunktion anschließt, wollen wir hier indessen verzichten.

Die Hyperbel.

Es sei in der ursprünglichen Formel (S. 285)

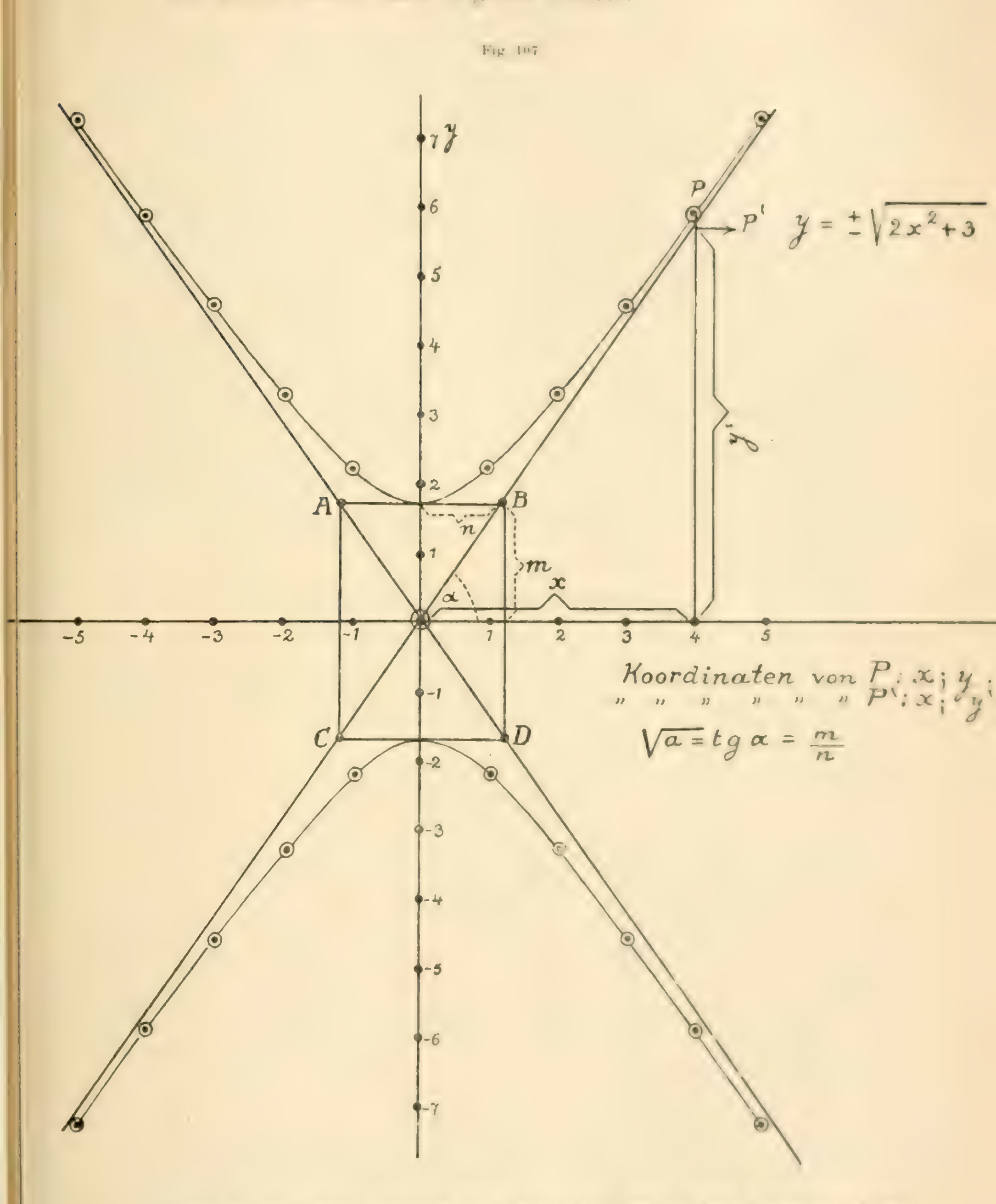
$$y = \pm\sqrt{ax^2 + b}$$

a positiv. Die Tabelle zeigt nun folgende Werte:

x	$y = \pm\sqrt{2x^2 + 3}$
1	$\pm\sqrt{5} = \pm 2{\cdot}24$
2	$\pm\sqrt{11} = \pm 3{\cdot}32$
3	$\pm\sqrt{21} = \pm 4{\cdot}58$
4	$\pm\sqrt{35} = \pm 5{\cdot}91$
5	$\pm\sqrt{53} = \pm 7{\cdot}27$
0	$\pm\sqrt{3} = \pm 1{\cdot}73$
— 1	$\pm\sqrt{5} = \pm 2{\cdot}24$
— 2	$\pm\sqrt{11} = \pm 3{\cdot}32$
.	.
.	.
.	.
.	.

Die Kurve besitzt daher folgende Gestalt:

Fig. 107



Eine solche Kurve nennen wir H y p e r b e l. Wir sehen 2 symmetrische Hälften, deren eine oberhalb, die andere hingegen unterhalb der x-Achse

verläuft. Jede Hälfte zerfällt wiederum in 2 symmetrische Hälften, sogenannte Schenkel, die im Unendlichen endigen.

Ferner beobachten wir 2 sich im Anfangspunkt des Koordinatensystems kreuzende Gerade, die Asymptoten der Hyperbel, denen sich die Schenkel der letzteren ständig nähern, ohne sie in ihrem Verlauf wirklich zu erreichen. Die Asymptoten sind die Tangenten der Hyperbel für $x = \infty$.

Unter Heranziehung dieser Definition können wir die Formel der Asymptoten ableiten. Betrachten wir zu diesem Zweck den rechten oberen Schenkel der Hyperbel und die zugehörige Asymptote. Da diese eine Gerade ist, so kommt ihr eine lineare Gleichung zu:

$$y' = a_1 x + b.$$

Da sie aber durch den Koordinatenanfangspunkt geht, so wird nach dem auf S. 279 ff. Gesagten $b = 0$ und folglich

$$y' = a_1 x.$$

Weil aber die Asymptote die Hyperbel $y = \sqrt{ax^2 + b}$ im Unendlichen tangiert, so müssen die Koordinaten dieses Berührungspunktes für beide zusammenfallen.

Also wird für $x_1 = \infty : y = y' = y_1$

$$y_1 = a_1 x_1 = \sqrt{ax_1^2 + b}, \text{ folglich auch}$$

$$a_1^2 x_1^2 = ax_1^2 + b \text{ und}$$

$$a_1^2 = a + \frac{b}{x_1^2}.$$ Da nun $\frac{b}{x_1^2}$ für $x = \infty$ Null wird, so ist $a_1^2 = a$ und $a_1 = \sqrt{a}$.

Die Gleichung der Asymptoten ist somit

$$y' = \sqrt{a} \,.\, x.$$

$\sqrt{a}$ ist also der Richtungskoeffizient der Asymptoten, d. h.

$$\operatorname{tg} \alpha = \sqrt{a},$$

wenn α jener Winkel ist, den diese mit der x-Achse einschließen (s. Fig. 107 und 108).

Konstruieren wir das Rechteck ABCD und nennen wir die Strecke $\overline{AB} = 2n$, $\overline{BD} = 2m$. Die Größe m ist aber nichts anderes, als die Ordinate des Hyperbelpunktes $x = 0$.

Für $x = 0$ ist $y = \sqrt{ax^2 + b} = \sqrt{b} = m$.

Ferner ersehen wir aus der Zeichnung, daß $\operatorname{tg} \alpha = \frac{m}{n}$ ist, d. h.

$$\sqrt{a} = \frac{m}{n}.$$

Setzt man diese Werte in die Hyperbelformel ein, so erhält man:

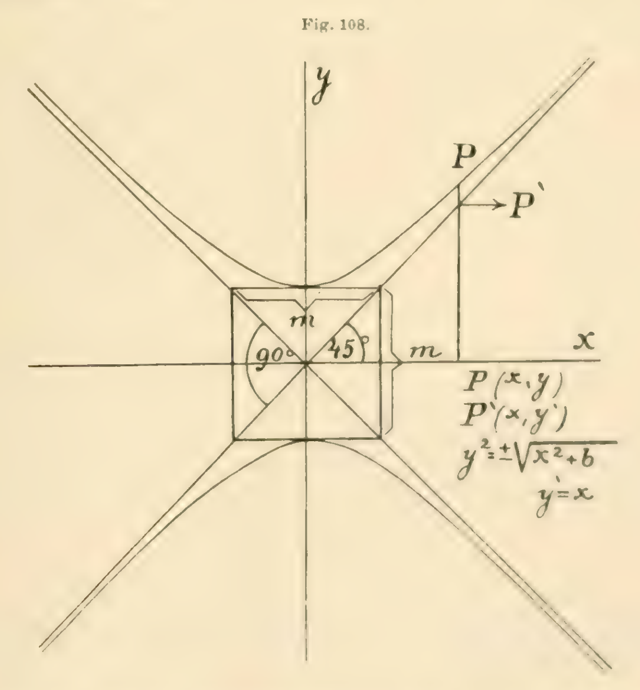
$$y_1^2 = \frac{m^2}{n^2} x_1^2 + m^2, \text{ oder}$$

$$\frac{y_1^2}{m^2} - \frac{x_1^2}{n^2} = 1, \text{ oder allgemein } \frac{y^2}{m^2} - \frac{x^2}{n^2} = 1.$$

Ebenso wie die Ellipsenformel $y = \pm\sqrt{b - ax^2}$ durch Änderung des Vorzeichens von a in die Hyperbelgleichung $y = \pm\sqrt{b + ax^2}$ übergeht, zeigt sich eine Analogie zwischen der zweiten Ellipsengleichung $\frac{y^2}{n^2} + \frac{x^2}{m^2} = 1$ und der zuletzt abgeleiteten Formel für die Hyperbel.

Den Größen 2 m und 2 n kommt auch hier eine geometrische Bedeutung als Halbmesser zu, und auch die Hyperbel läßt sich als geometrischer Ort darstellen, nämlich als aller jener Punkte, für welche die Differenz aller Entfernungen von 2 festen Punkten (Brennpunkten) konstant ist. (Für die Ellipse war bekanntlich die Summe konstant. Der Vorzeichenwechsel erscheint somit auch in der Definition dieser Kurven als geometrische Orte.)

Fig. 108.



Wir sahen bei der Ellipsengleichung, daß diese in die Kreisgleichung übergeht, wenn n = m wird (S. 289). Wird in der Hyperbelgleichung n = m, so gelangen wir zur Gleichung der gleichseitigen Hyberbel:

$$y^2 - x^2 = m^2.$$

In diesem Falle wird $\operatorname{tg} \alpha = \sqrt{a} = 1$ sein und die Asymptotengleichung lautet:

$$y' = x.$$

Diese Gleichung (S. 279 ff.) ist die einer Geraden, welche durch den Anfangspunkt geht und mit der x-Achse den Winkel

$$\alpha = 45^0$$

einschließt. Die beiden Asymptoten müssen sich daher bei der gleichseitigen Hyberbel rechtwinklig schneiden:

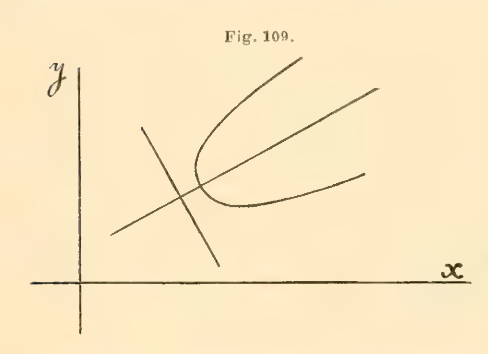
Unsere ursprüngliche Hyperbelformel $y^2 = \pm \sqrt{ax^2 + b}$ aber gewinnt für die gleichseitige Hyperbel die Form $y^2 = \pm \sqrt{x^2 + b}$, da $a = 1$.

Die Asymptotengleichung der gleichseitigen Hyperbel.

Die Transformation der Koordinaten.

Die Wahl des Koordinatensystems ist eine rein willkürliche, und es steht uns frei, es für jede Funktion so auszuwählen, daß dadurch für unsere Ziele zweckmäßige Bequemlichkeiten entspringen. So sahen wir bereits, daß für manche Kurven, z. B. Kreis oder Ellipse, die Mittelpunktsgleichungen die vorteilhafteste und einfachste Lage ergeben und auch für die Parabel war die gewählte Lage im Koordinatensystem bedeutend bequemer, als wenn wir z. B. mit der folgenden Parabel arbeiten würden:

Fig. 109.



Es ist leicht begreiflich, daß für derartig ungünstig gelegene Funktionskurven sich bedeutend kompliziertere algebraische Gleichungen ergeben werden, und um diese möglichst einfach zu gestalten, müssen wir zur Transformation der Koordinaten schreiten. Einige Beispiele mögen beleuchtend wirken.

1. Parallele Verschiebung.

y und x sind die Koordinaten des ursprünglichen Systems, y' und x' des neu gewählten, in der Fig. 110 gestrichelt gezeichneten Systems.

Es ist klar, daß

$$x' = x + \overline{O'M} \text{ und } y' = y + \overline{A_1A_1'}.$$

$\overline{O'M}$ und $\overline{A_1A_1'}$ aber sind konstante Größen, die ich mir beliebig aussuchen kann. Ich wähle für $\overline{O'M} = a$ und für $\overline{A_1A_1'} = b$, so erhalte ich

$$x' = x + a, \ y' = y + b, \text{ daher } x = x' - a, \ y = y' - b.$$

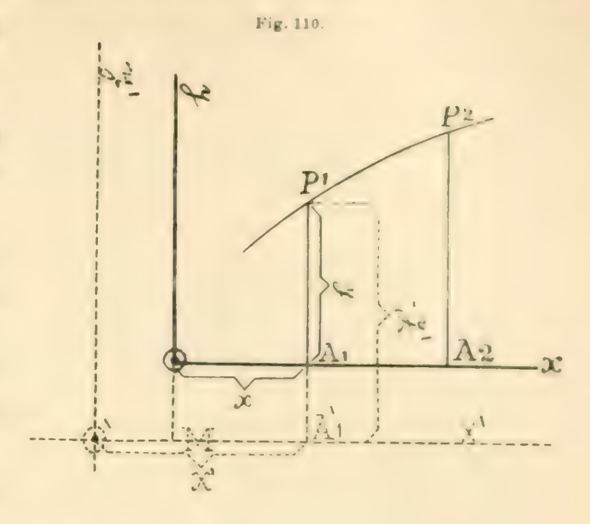


Fig. 110.

Die Kreisgleichung (Mittelpunktsgleichung)

$$x^2 + y^2 = r^2$$

wird durch eine solche Parallelverschiebung umgewandelt in

$$(x' - a)^2 + (y' - b)^2 = r^2,$$

wie wir dies bereits oben (S. 287) gesehen haben.

2. Drehung des Koordinatensystems um den Winkel φ.

Es ergeben sich die beiden rechtwinkligen Dreiecke:

PCA' und OEA'.

Folglich:

$$PC = y' \cos\varphi;\; CA' = y' \sin\varphi.$$
$$OE = x' \cos\varphi;\; EA' = x' \sin\varphi.$$

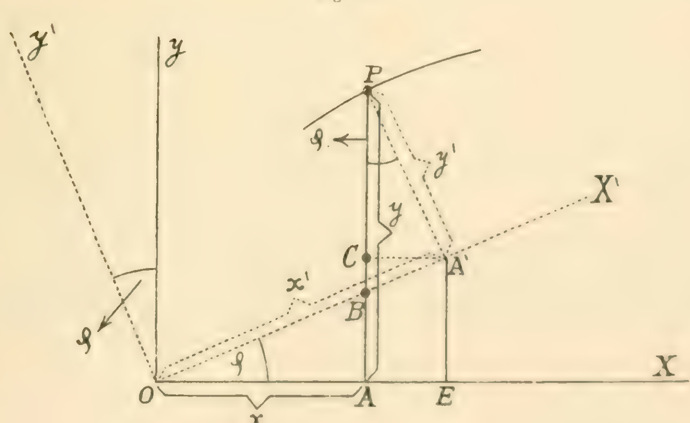


Fig. 111.

Wenn die neue Abszisse (x') mit der ursprünglichen den Winkel φ einschließt, so wird auch der Winkel der Ordinaten y und y' der gleiche sein: $\overline{PA}$ und $\overline{PA'}$ bilden ebenfalls den Winkel φ miteinander.

Es ist $y = \overline{PA} = \overline{PC} + \overline{CA} = PC + A'E$, oder

$$y = y' \cos\varphi + x' \sin\varphi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Andererseits ist $x = \overline{OA} = \overline{OE} - \overline{AE} = \overline{OE} - \overline{CA'}$, oder

$$x = x' \cos \varphi - y' \sin \varphi \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

Die beiden Gleichungen 1) und 2) bringen die zwei Koordinatensysteme in die verlangte Beziehung zueinander.

Anwendung auf die gleichseitige Hyperbel.

Wir wollen für die gleichseitige Hyperbel eine möglichst einfache Lage suchen und wählen zu diesem Zweck die eigenen Asymptoten als Koordinatensystem.

Aus Fig. 108 geht klar hervor, daß wir die alten Achsen y und x um einen Winkel von 45° zu drehen haben, damit sie mit den Asymptoten kongruieren. Demnach ist $\varphi = 45^0$ und nach 1) und 2):

$$x = x' \cos 45^0 - y' \sin 45^0$$
$$y = y' \cos 45^0 + x' \sin 45^0.$$

Fig. 112.

Bei 45° ist (Fig. 112) $\sin 45^0 = \cos 45^0$ und beide $= \frac{1}{\sqrt{2}}$. Somit ist

$$x = \frac{x'}{\sqrt{2}} - \frac{y'}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad x \,.\, \sqrt{2} = x' - y'$$

$$y = \frac{y'}{\sqrt{2}} + \frac{x'}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad y \,.\, \sqrt{2} = y' + x'.$$

Aus dieser letzten Gleichung können wir y herausschaffen, wenn wir uns erinnern, daß für die gleichseitige Hyperbel $y = \sqrt{x^2 + b}$.

Also ist $x\sqrt{2} = x' - y'$ und $\sqrt{x^2 + b} \,.\, \sqrt{2} = x' + y'$.

Aus den letzten beiden Gleichungen folgt (durch ihre Addition):

$$x' = \frac{\sqrt{x^2 + b} + x}{\sqrt{2}};$$

(durch ihre Subtraktion):

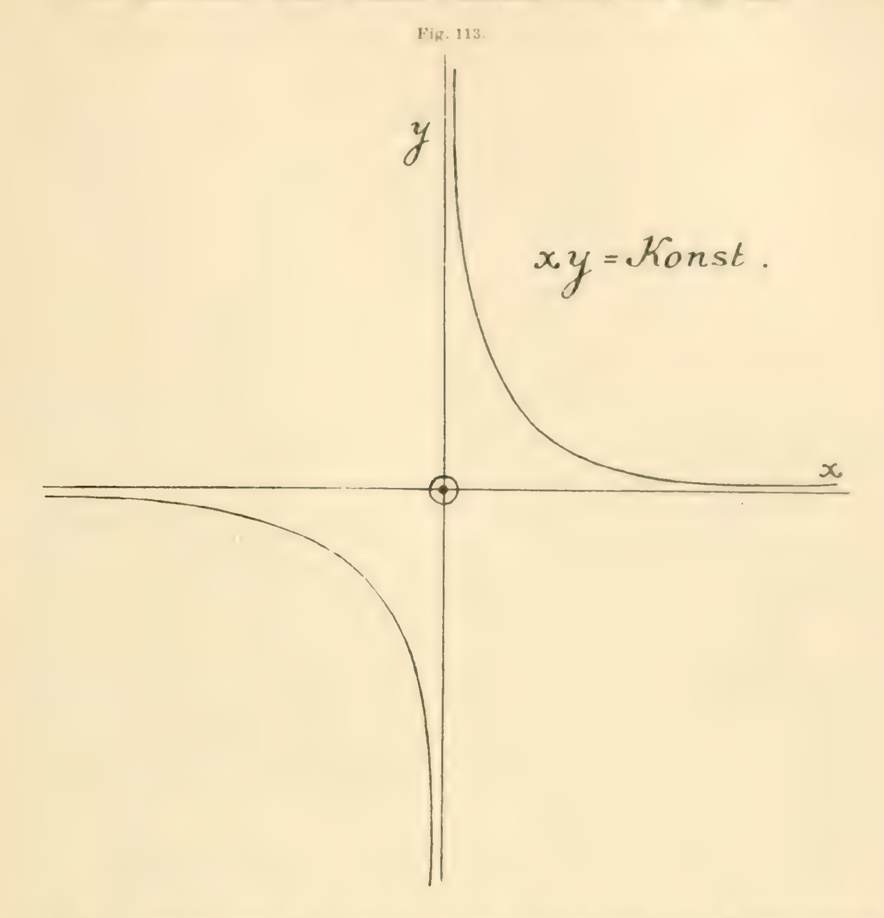
$$y' = \frac{\sqrt{x^2 + b} - x}{\sqrt{2}}.$$

Diese beiden Ausdrücke ergeben die wichtige Beziehung, wonach

$$x' \,.\, y' = \frac{b}{2} = \text{Konst.}$$

Das Kurvenbild einer solchen Funktion sieht wie folgt aus:

Fig. 113.



Wir sehen, daß die Asymptoten an die Stelle der Koordinationsachsen gerückt sind: Die Kurve nähert sich der Abszissen- und Ordinatenachse asymptotisch, d. h. immer mehr und mehr, ohne jedoch dieselben wirklich zu erreichen.

Naturwissenschaftliche Bedeutung des Ausdruckes xy = Konst.

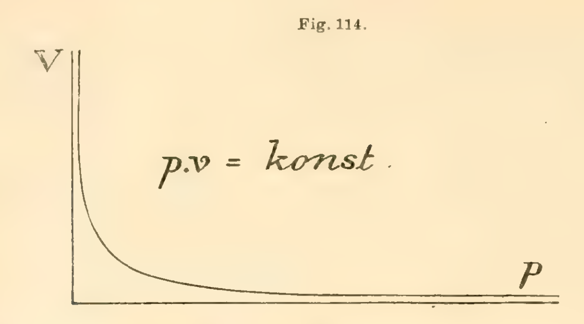
Ist das Produkt zweier Variablen konstant, so erhalten wir bei der graphischen Darstellung der einen Variablen als Funktion der anderen eine Hyperbel, deren Asymptoten die Koordinatenachsen sind.

Eine solche Gesetzmäßigkeit liegt im *Boyle-Mariotte*schen Gasgesetz vor, nach welchem der Gasdruck dem Volumen bei konstanter Temperatur t umgekehrt proportional ist, also:

$$p = \frac{K}{v} \text{ oder } p \cdot v = K.$$

wo K eine Konstante ist, die nur von der Wahl der Einheiten abhängig ist. Das graphische Bild lautet:

Fig. 114.



Man sieht, daß bei einer Steigerung des Druckes p das Volumen stets kleiner und kleiner wird, sich der Abszisse, daher dem Werte 0 nähert, ohne diesen Wert je zu erreichen (asymptotisches Verhalten).

Ein anderes, ähnliches Gesetz stellt die Dissoziation des Wassers vor, bei welcher das Produkt der H·-Ionenkonzentration und OH'-Ionenkonzentration konstant ist, und zwar beträgt die Konstante bei 18° ca. 10^{-14}, somit:

$$[H^{\cdot}] \, . \, [OH'] = 10^{-14}.$$

(Konzentration = Grammäquivalente im Liter: für H = 1 g, für OH = 17 g.) Auch diese Beziehung ist asymptotisch, d. h. ich kann beispielsweise die [H·] noch so stark vergrößern, stets werden noch so viel OH'-Ionen vorhanden sein, daß die Konstante 10^{-14} aufrecht erhalten bleibt. Selbst eine starke Säure enthält noch Hydroxylionen (OH'), ebenso wie ein starkes Alkali Wasserstoffionen (H·).

Die algebraischen Funktionen sind hiermit, soweit sie für uns Interesse haben, erledigt.

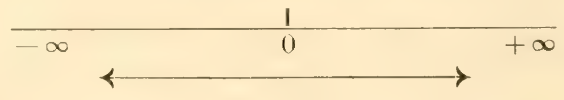
2. Die transzendenten Funktionen.

Die Exponentialfunktion.

Tritt in einer Funktion $y = f(x)$ die unabhängige Veränderliche x im Exponenten auf, so nennen wir die erstere eine Exponentialfunktion. Z. B.:

$$y = a^x.$$

Es sei $a = 2$. Unsere Tabelle lautet, wenn x ganze, rationale Werte im Intervalle



annimmt, wie folgt:

Graphisch:

Fig. 115.



x	$y = 2^x$
0	1 (denn $a^0 = 1$)
1	2
2	4
3	8
4	16
5	32
6	64
— 1	$\frac{1}{2}$ $\left(\text{denn } a^{-x} = \frac{1}{a^x}\right)$
— 2	$\frac{1}{4}$
— 3	$\frac{1}{8}$
.	.
.	.
.	.
$+\infty$	$+\infty$
$-\infty$	0

Die so erhaltene Kurve nennt man die Exponentiallinie. Jede Exponentialfunktion besitzt für $x = 0$ den Wert 1, steigt von hier ab sehr steil bis ∞ nach rechts und fällt sehr langsam nach links bis 0. Für jeden positiven oder negativen Wert von x besitzt die Funktion einen positiven Wert: Die Kurve verläuft stets über der Abszisse.

Die logarithmische Funktion.

Die logarithmische Funktion ist die inverse Funktion der Exponentialfunktion. Wenn

$$y = a^x \text{ ist, so ist } x = \log_a y.$$

In unserem obigen Beispiel hatten wir

$$y = 2^x, \text{ folglich ist } x = \log_2 y.$$

Betrachten wir somit y als die unabhängige Variable und konstruieren wir die zugehörigen Funktionswerte. Wir erhalten:

y	$x = \log_2 y$
0	$-\infty$
1	0
2	1
4	2
8	3
$^1/_2$	— 1
$^1/_4$	— 2
$+\infty$	$+\infty$
.	.
.	.
.	.
.	.

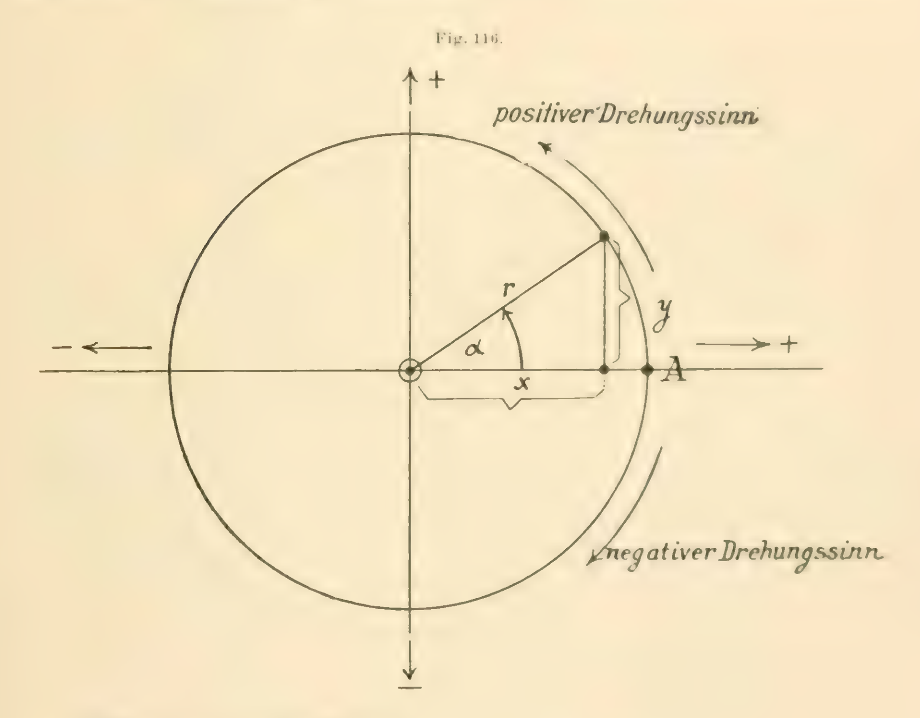
Oder graphisch: Siehe Fig. 115 (gestrichelt).

Als inverse Funktion der Exponentialfunktion wird die logarithmische Kurve für den Wert 1 der unabhängigen Variablen stets den Wert 0 annehmen und von hier rechts gegen $+\infty$ sehr langsam ansteigen, andrerseits aber nach unten sehr steil fallend dem Werte $-\infty$ zustreben. Während also die Exponentiallinie von 0 nach $+\infty$ verläuft, geht die logarithmische Kurve von $-\infty$ nach $+\infty$ (beide von links nach rechts gesehen).

Die trigonometrischen Funktionen.

Jeder Winkel, den ein Kreisradius r mit dem horizontalen, bzw. vertikalen Durchmesser des gleichen Kreises bildet, läßt sich durch mehrere, im ganzen 4, Beziehungen ausdrücken.

Fig. 116.



Diese sind die folgenden:

$$\sin \alpha = \frac{y}{r} \qquad \operatorname{tg} \alpha = \frac{y}{x}$$

$$\cos \alpha = \frac{x}{r} \qquad \operatorname{cotg} \alpha = \frac{x}{y}.$$

Was ist α? α ist eine **benannte** Zahl, das **Winkelmaß**, nämlich Grade, Minuten oder Sekunden. Zu jedem Winkel α gehört aber auch eine **unbenannte** Zahl x, z. B. sin x, cotgx usw. Diese unbenannte Zahl x ist **das Bogenmaß**, d. h. die Länge eines Bogens, der zum Radius = 1 gehört:

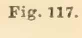
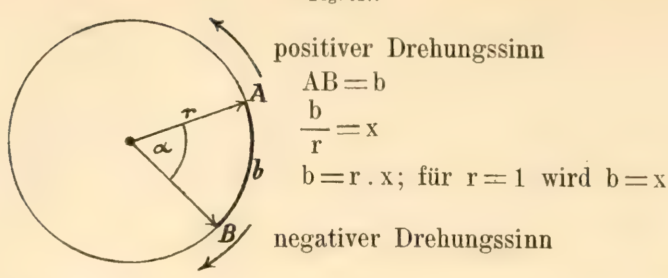


Fig. 117.



Zum	Winkelmaß	360^0	gehört	ein	Bogenmaß	2π	(ganze	Peripherie)	
"	"	180^0	"	"	"	π	(halbe	"	)
"	"	90^0	"	"	"	$\frac{\pi}{2}$	(viertel	"	)
"	"	45^0	"	"	"	$\frac{\pi}{4}$	(achtel	"	)

Vom Winkelmaß α gelangen wir zum Bogenmaß x durch folgende Proportion:

$$\alpha : x = 360 : 2\pi, \text{ folglich ist}$$

$$x = \alpha \frac{\pi}{180} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

sin 5 bedeutet somit den Sinus des Winkels mit dem Bogenmaß = 5, d. h.

$$\alpha = 5 \, . \frac{180}{\pi}.$$

Gehen wir in Fig. 117 von Punkt A aus, beschreiben wir im positiven Drehungssinne einen Winkel von 360^0, so daß wir wieder nach A zurückgelangen, und beobachten wir, was mit dem Sinus geschieht. Wir finden:

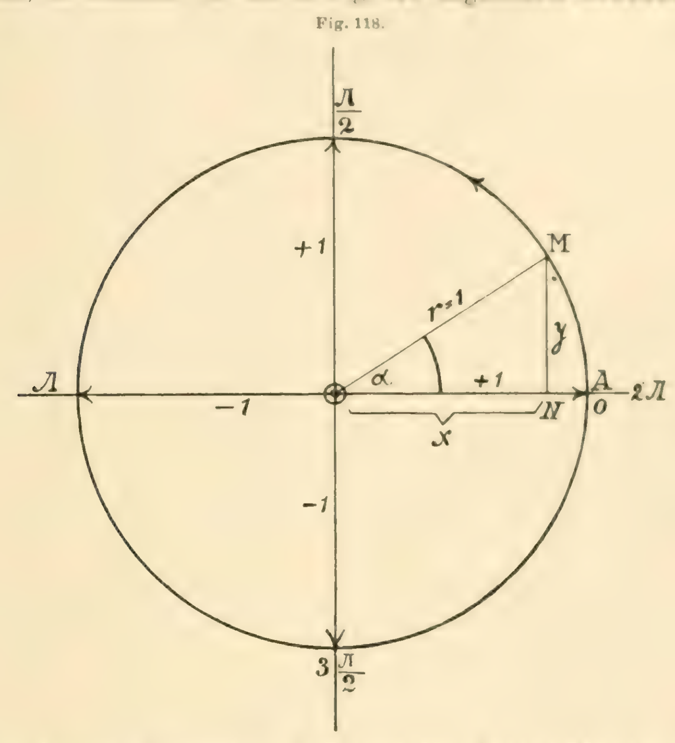
Winkelmaß		Bogenmaß x	y = sin x	
sin 0^0	=	sin 0	0	
sin 90^0	=	sin $\frac{\pi}{2}$	1	(da y = r = 1)
sin 180^0	=	sin π	0	
sin 270^0	=	sin $\frac{3\pi}{2}$	-1	
sin 360^0	=	sin 2π	0	

Wir können aber so oft im Kreise umherfahren, als es uns beliebt, folglich gelangen wir zu

sin 450^0	=	sin $5\frac{\pi}{2}$	1
sin 540^0	=	sin 3π	0
sin 630^0	=	sin $7\frac{\pi}{2}$	-1
sin 720^0	=	sin 4π	0

usw. usw. Ein Blick auf die Zahlenwerte des Sinus zeigt uns, daß wir es hier mit einer periodischen Funktion zu tun haben. Bedienen wir uns wieder unseres rechtwinkligen Koordinatensystems und tragen wir die erhaltenen Werte auf, so erhalten wir die in Fig. 119 abgebildete Sinuskurve.

Fig. 118.



Eine ähnliche Überlegung führt uns zur Cosinuskurve. Es ist zu ersehen, daß man von der Sinusfunktion zur Cosinusfunktion gelangt, wenn man zum Abszissenwert x den Wert $\frac{\pi}{2}$ addiert:

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} + x\right) = \cos x.$$

Für die Funktion $y = \operatorname{tg} x$ gilt folgende Tabelle:

x	y = tg x
0	0
$\frac{\pi}{4}$	1
$\frac{\pi}{2}$	$\pm\infty$
$3\frac{\pi}{4}$	-1
π	0
$5\frac{\pi}{4}$	1

Die graphische Form s. Fig. 120.

Sehr interessant ist das Verhalten der Tangentenlinie im Punkte $\frac{\pi}{2}$: Sie zeigt dort einen unstetigen Charakter. Nähert sich x dem Werte $\frac{\pi}{2}$, so nähert sich y dem Werte $+\infty$, sobald sich aber x nur um einen unendlich kleinen Wert über $\frac{\pi}{2}$ hinausbewegt, erlangt y einen unendlich großen negativen Wert. Im Punkte $\frac{\pi}{2}$ selbst springt der Wert der Funktion von $+\infty$ auf $-\infty$; $\frac{\pi}{2}$ ist darum der Unstetigkeitspunkt.

Entsprechen unendlich kleinen Änderungen von x auch unendlich kleine Änderungen von f(x), so verläuft die Kurve (d. h. die Funktion) stetig oder kontinuierlich. Unstetig oder diskontinuierlich ist eine Funktion, wenn unendlich kleinen Änderungen von x endliche oder gar unendliche Änderungen von f(x) entsprechen.

Für $y = \operatorname{cotg} x$ haben wir die Beziehung

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} + x\right) = -\operatorname{cotg} x.$$

Ferner seien hier die Beziehungen zwischen den genannten 4 trigonometrischen Funktionen rekapituliert, insofern sie für die Ableitungen der Funktionen notwendig sind.

$$\sin^2 x + \cos^2 x = 1$$

$$\operatorname{tg} x \, . \, \operatorname{cotg} x = 1$$

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} + x\right) = \cos x$$

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} + x\right) = -\operatorname{cotg} x$$

$$\sin(x_1 \pm x_2) = \sin x_1 \, . \, \cos x_2 \pm \cos x_1 \, . \, \sin x_2$$

$$\cos(x_1 \pm x_2) = \cos x_1 \, . \, \cos x_2 \pm \sin x_1 \, . \, \sin x_2$$

$$\operatorname{tg}(x_1 + x_2) = \frac{\operatorname{tg} x_1 + \operatorname{tg} x_2}{1 - \operatorname{tg} x_1 \, . \, \operatorname{tg} x_2}$$

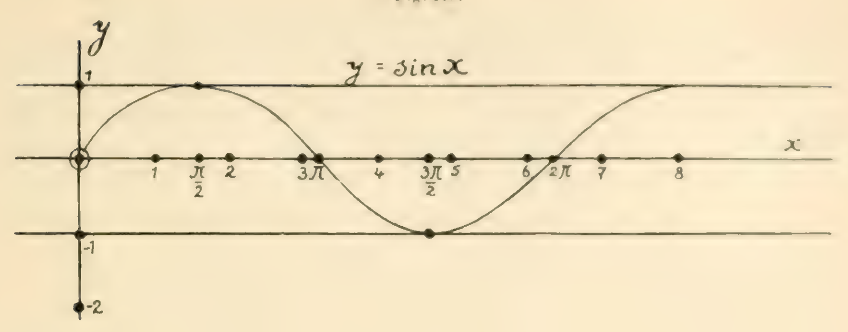
$$\sin x = \sqrt{1 - \cos^2 x}$$

$$\cos x = \sqrt{1 - \sin^2 x}$$

$$\frac{\sin^2 x + \cos^2 x}{\cos^2 x} = \operatorname{tg}^2 x + 1 = \frac{1}{\cos^2 x}$$

$$\operatorname{cotg}^2 x + 1 = \frac{1}{\sin^2 x}.$$

Fig. 119.



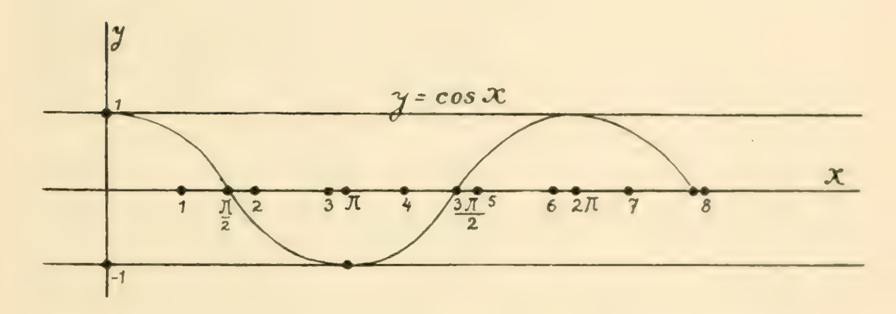
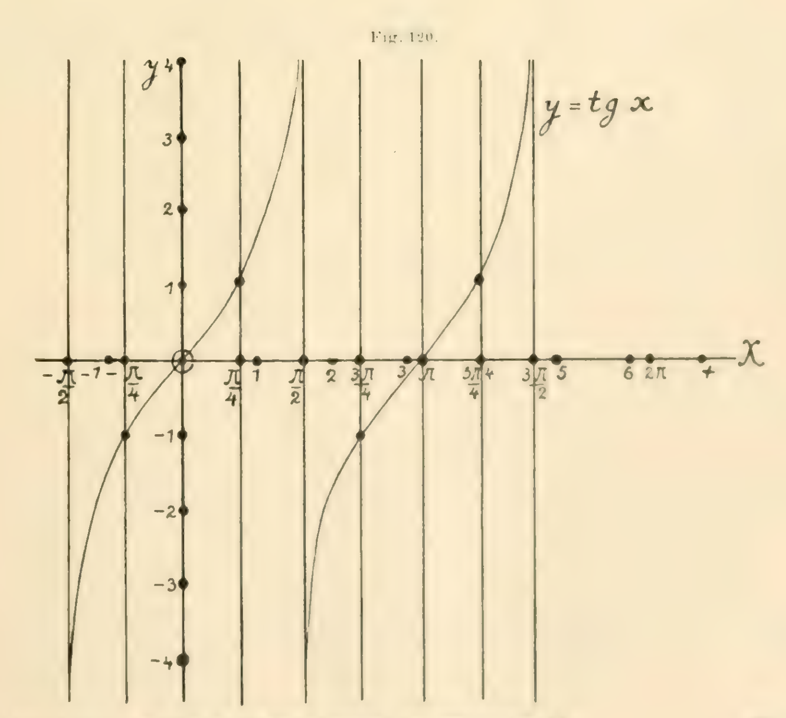


Fig. 120.



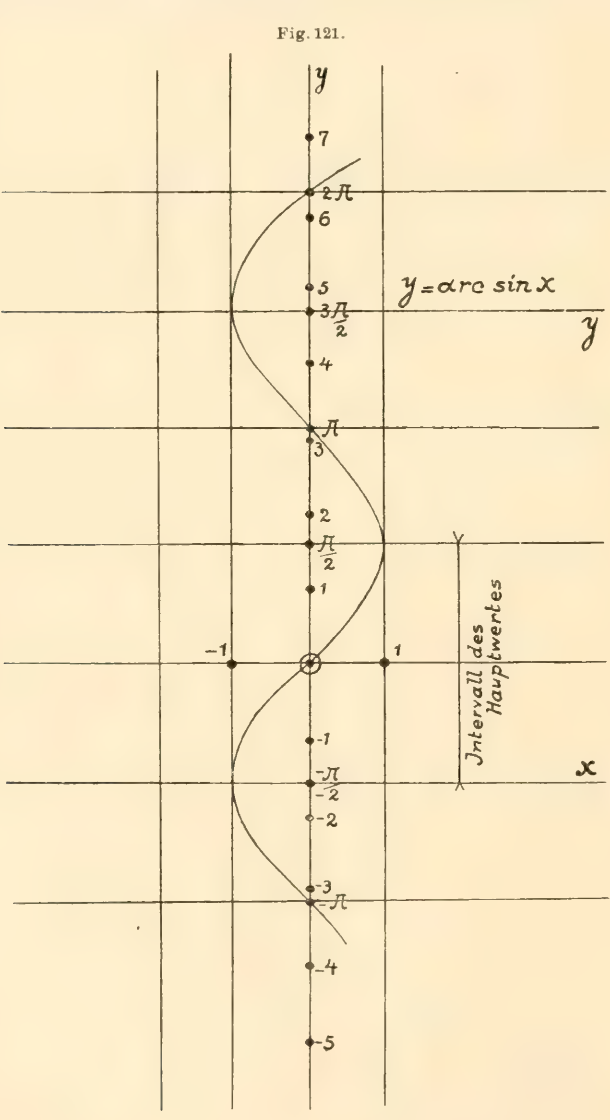
Die zyklometrischen Funktionen.

Ist $y = \sin x$, so ist y der Sinuswert des Winkels mit dem Bogenmaß x, folglich ist $x = \text{arc}\sin y$, d. h. Arcus des Winkels, dessen Sinus $= y$ ist. Wir haben hier die Grundlage zu einer neuen Funktionsgattung, da wir jedoch als unabhängige Veränderliche wieder x und als abhängige y wählen wollen, so drücken wir diese Funktion in folgender Weise aus:

$$y = \text{arc}\sin x,$$

d. h. $y =$ der Bogen des Winkels, dessen Sinus $= x$ ist.

Fig. 121.



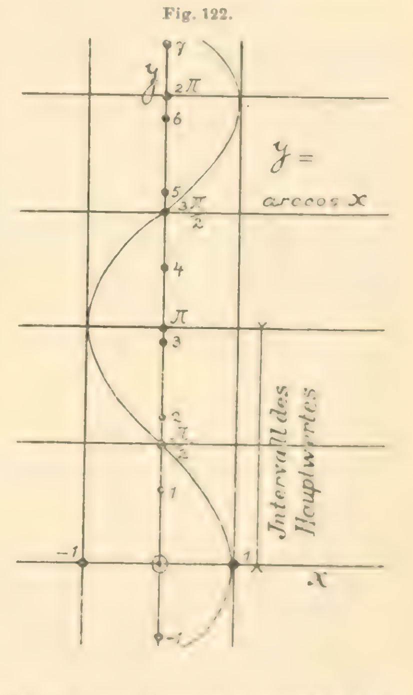
Vertauschen wir in der Sinuskurve (Fig. 121) die x-Achse mit der y-Achse, so erhalten wir das Bild der neuen Funktion.

Wir haben, entsprechend der Anzahl der trigonometrischen Funktionen, 4 zyklometrische, nämlich

$$x = \sin y, \quad y = \operatorname{arc} \sin x,$$
$$x = \cos y, \quad y = \operatorname{arc} \cos x,$$
$$x = \operatorname{tg} y, \quad y = \operatorname{arc} \operatorname{tg} x,$$
$$x = \operatorname{cotg} y, \quad y = \operatorname{arc} \operatorname{cotg} x.$$

Bei der Sinuskurve durfte die Abszisse jeden beliebigen Wert annehmen, indes die Ordinate zwischen 1 und —1 periodisch wechselte. Bei $y = \operatorname{arc} \sin x$ ist das Umgekehrte der Fall: die Funktion hat nur dann einen Sinn, wenn die Abszisse zwischen den Werten 1 und —1 hin- und herpendelt, während hier die Ordinate jeden beliebigen Wert annehmen wird. Diese Funktion ist daher unendlich vieldeutig. Beschränken wir uns jedoch auf die Werte, die zwischen $\frac{\pi}{2}$ und $-\frac{\pi}{2}$ liegen, so wird die Funktion eindeutig. Wir wollen dieses Intervall den Hauptwert der arc sin-Funktion bezeichnen. Unter dieser Annahme ist sodann

Fig. 122.



$$y = \operatorname{arc} \sin \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{\pi}{4}$$

$$y = \operatorname{arc} \sin 0 = 0$$

$$y = \operatorname{arc} \sin 1 = \frac{\pi}{2}$$

$$y = \operatorname{arc} \sin \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = -\frac{\pi}{4}$$

$$y = \operatorname{arc} \sin (-1) = -\frac{\pi}{2}$$

Die Funktion $y = \operatorname{arc} \cos x$ ist ganz ähnlich aus $x = \cos y$ entstanden, wie $y = \operatorname{arc} \sin x$ aus $x = \sin y$.

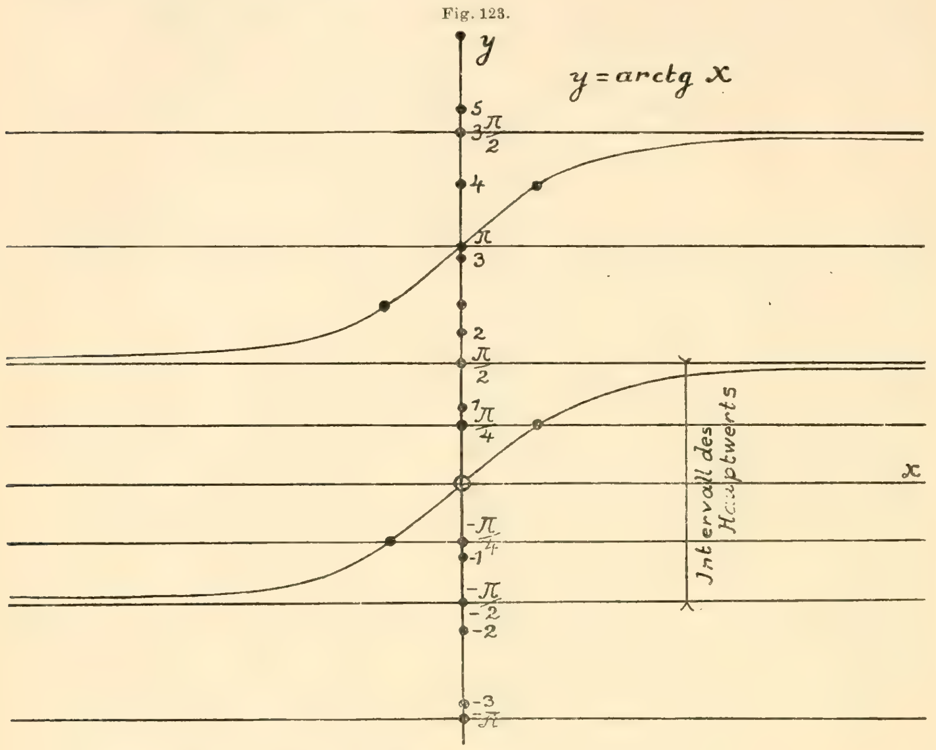
Der Hauptwert von $y = \operatorname{arc} \cos x$, innerhalb dessen die Funktion eindeutig ist, liegt zwischen 0 und π (Fig. 122).

Die Hauptwerte vorausgesetzt, ist die Summe $\operatorname{arc} \sin x + \operatorname{arc} \cos x = \frac{\pi}{2}$.

$y = \operatorname{arc} \operatorname{tg} x$ bedeutet allgemein den Bogen, dessen Tangens $= x$ ist. Eindeutig machen wir die Funktion, wenn wir als Hauptwert das Intervall $\frac{\pi}{2}$ und $-\frac{\pi}{2}$ zulassen.

Die Definition von $y = \text{arc cotg}\, x$ wäre analog. Der Hauptwert dieser Funktion fällt zwischen 0 und π.

Fig. 123.



Die Summe $\text{arc tg}\, x + \text{arc cotg}\, x = \frac{\pi}{2}$.

III. KAPITEL.

Die Differentialrechnung.

I. Grenzwerte einiger wichtiger Ausdrücke.

In der Differentialrechnung haben wir ständig die Aufgabe vor uns, Grenzwerte zu bilden, wie dies bereits in Kap. I erwähnt wurde. In der Regel bilden diese keine besonderen Schwierigkeiten, bis auf einzelne Fälle, die wir deshalb vorher herausgreifen und sogleich besprechen wollen.

a) Grenzwert des Ausdrucks $\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$, für $n = \infty$, also

$$\lim_{n=\infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n.$$

In Worten ausgedrückt lautet die Frage so: Welchem Werte strebt der Ausdruck $\left(1+\frac{1}{n}\right)^n$ zu, wenn n stets größere und größere Werte annimmt, ja sogar ∞ groß wird?

$$\lim_{n=\infty}\left(1+\frac{1}{n}\right)^n = e = 2{\cdot}718281828459045 \quad \ldots \quad 1)$$

Der Grenzwert dieses Ausdruckes für $n = +\infty$ ist eine irrationale Zahl, die wir mit e bezeichnen und die als die Basis der natürlichen Logarithmen verwendet wird.

b) $$\lim_{\varkappa=0}(1+\varkappa)^{\frac{1}{\varkappa}} = e \quad \ldots \quad 1a)$$

Dies ist klar, denn ich kann statt $\frac{1}{\varkappa} = n$ einsetzen, wo $n = \infty$, wenn $\varkappa = 0$ wird, und ich reduziere den Ausdruck auf die sub *a)* besprochene Form

$$\lim_{n=\infty}\left(1+\frac{1}{n}\right)^n = e.$$

c) $$\lim_{\varkappa=0}\frac{\log_b(1+\varkappa)}{\varkappa} = \log_b e = \frac{1}{\log_e b} = \frac{1}{\ln b} \quad \ldots \quad 2)$$

Den Logarithmus der Basis e wollen wir in Zukunft mit ln, d. h. logar. naturalis, bezeichnen.

Beweis: $\frac{\log_b(1+\varkappa)}{\varkappa} = \log_b(1+\varkappa)^{\frac{1}{\varkappa}}$.

$$\lim_{\varkappa=0}\log_b(1+\varkappa)^{\frac{1}{\varkappa}} = \log_b e;$$

$$\log_b e = \frac{1}{\log_e b} = \frac{1}{\ln b}.$$

d) $$\lim_{\varkappa=0}\frac{\ln(1+\varkappa)}{\varkappa} = \frac{1}{\ln e} = 1 \quad \ldots \quad 3)$$

(Denn $\ln e = 1$).

e) $$\lim_{m=0}\frac{b^m-1}{m} = \frac{1}{\log_b e} = \ln b \quad \ldots \quad 4)$$

Beweis: Es sei $b^m - 1 = \varkappa$ (wird $\varkappa = 0$, so wird auch $m = 0$);

dann ist $b^m = \varkappa + 1$

und $m = \log_b(1+\varkappa)$.

$\frac{\log_b(1+\varkappa)}{\varkappa} = \frac{m}{b^m-1}$. Da $\varkappa$ und m miteinander 0 werden, ist

$\lim_{\varkappa=0}\frac{\log_b(1+\varkappa)}{\varkappa} = \lim_{m=0}\frac{m}{b^m-1}$ und da die linke

Seite nach *c)* $= \frac{1}{\ln b}$ ist, so ist

$$\lim_{m=0} \frac{m}{b^m - 1} = \frac{1}{\ln b} \text{ und folglich}$$

$$\lim_{m=0} \frac{b^m - 1}{m} = \ln b.$$

Wird statt der Zahl b die Basis der natürlichen Logarithmen gesetzt, so ist

$$f) \quad \lim_{m=0} \frac{e^m - 1}{m} = \ln e = 1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4a)$$

$$g) \quad \lim_{\alpha=0} \frac{(1+\alpha)^p - 1}{\alpha} = p \quad \ldots\ldots\ldots \quad 5)$$

Beweis: Da allgemein $a = c^{\log_c a}$ — Definition des Logarithmus —, ist

$$\frac{(1+\alpha)^p - 1}{\alpha} = \frac{b^{\log_b (1+\alpha)^p} - 1}{\alpha} = \underbrace{\frac{b^{p \cdot \log_b(1+\alpha)} - 1}{p \cdot \log_b(1+\alpha)}}_{F_1} \cdot \underbrace{p \frac{\log_b(1+\alpha)}{\alpha}}_{F_2};$$

$\lim_{\alpha=0} F_1$ ist nach *e)* $= \ln b$ (für $p \cdot \log_b(1+\alpha) = m$ gesetzt),

$\lim_{\alpha=0} F_2$ ist nach *c)* $= \frac{1}{\ln b} \cdot p$. Folglich ist

$$\lim_{\alpha=0} \frac{(1+\alpha)^p - 1}{\alpha} = \frac{1}{\ln b} \cdot p \cdot \ln b = p.$$

2. Bildung der Ableitungen.

Wie es im Kap. I näher ausgeführt wurde, ist die Ableitung oder der Differentialquotient einer Funktion $f(x) =$

$$\frac{dy}{dx} = f'(x) = \lim_{\Delta x = 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x = 0} \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}.$$

Nach dieser Gleichung sollen nunmehr alle Differentialquotienten systematisch gebildet werden.

Der Differentialquotient der Funktion $y = x^n$.

n bedeutet eine Konstante, z. B. x^5.

$$y = x^n$$
$$y + \Delta y = (x + \Delta x)^n$$
$$\Delta y = (x + \Delta x)^n - x^n.$$

Weil $x + \Delta x = x\left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)$, ist die totale Änderung

$$\Delta y = x^n\left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)^n - x^n$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = x^n \frac{\left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)^n - 1}{\Delta x} \text{ und}$$

$$\lim_{\Delta x = 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x = 0} x^n . \frac{\left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)^n - 1}{\Delta x}.$$

Diese Grenzwertberechnung erfolgt auf Grund der Formel 5); wenn ich nämlich für $\varkappa = \frac{\Delta x}{x}$ und folglich für $\Delta x = \varkappa . x$ setze, so geht die letzte Gleichung über in

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\varkappa = 0} \frac{(1 + \varkappa)^n - 1}{\varkappa} . x^{n-1}. \text{ und}$$

$$\frac{dy}{dx} = n . x^{n-1}.$$

$$\frac{dx^n}{dx} = n . x^{n-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Diese Gleichung läßt sich auch in folgender Weise schreiben:

$$dx^n = n . x^{n-1} . dx.$$

Beispiele:

$$y = x^3; \quad \frac{dy}{dx} = \frac{dx^3}{dx} = 3x^2; \quad dx^3 = 3x^2 . dx$$

$$y = x; \quad \frac{dy}{dx} = \frac{dx}{dx} = 1; \text{ auch } \frac{dy}{dx} = 1 . x^{1-1} = 1.$$

Die Formel 6) gestattet uns gleichzeitig die Bildung der Ableitung der Funktionen:

$$y = \frac{1}{x}, \; y = \frac{1}{x^n}, \; y = \sqrt{x}, \; y = \sqrt[n]{x} \text{ und } y = \sqrt[n]{x^m}.$$

a) $y = \frac{1}{x}$. Es ist $\frac{1}{x} = x^{-1}$ und

$$\frac{d}{dx} . \frac{1}{x} = -1 . x^{-1-1} = -1 . x^{-2} = -\frac{1}{x^2}$$

$$\frac{d}{dx} . \frac{1}{x} = -\frac{1}{x^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6a)$$

b) $y = \frac{1}{x^n}$; $\frac{1}{x^n} = x^{-n}$

$$\frac{d}{dx} \cdot \frac{1}{x^n} = -n \cdot x^{-n-1} = -n \cdot \frac{1}{x^{(n+1)}}$$

$$\frac{d}{dx} \cdot \frac{1}{x^n} = -n \cdot \frac{1}{x^{(n+1)}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6b)$$

Z. B.: $\frac{d}{dx} \cdot \frac{1}{x^2} = -2 \cdot \frac{1}{x^3}$.

c) $y = \sqrt{x}$; $\sqrt{x} = x^{\frac{1}{2}}$

$$\frac{d}{dx} \cdot \sqrt{x} = \frac{1}{2} x^{\frac{1}{2}-1} = \frac{1}{2} \cdot x^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{x}}$$

$$\frac{d}{dx} \cdot \sqrt{x} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{x}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6c)$$

d) $y = \sqrt[n]{x}$; $\sqrt[n]{x} = x^{\frac{1}{n}}$

$$\frac{d}{dx} \cdot \sqrt[n]{x} = \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\sqrt[n]{x^{1-n}}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6d)$$

Z. B.

$$\frac{d}{dx} \cdot \sqrt[6]{x} = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{\sqrt[6]{x^{-5}}} = \sqrt[6]{x^5}$$

e) $y = \sqrt[n]{x^m}$; $\frac{d}{dx} \cdot \sqrt[n]{x^m} = \frac{m}{n} \cdot \sqrt[n]{x^{m-n}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 6e)$

Z. B.

$$\frac{d}{dx} \cdot \sqrt[7]{x^3} = \frac{3}{7} \cdot \frac{1}{\sqrt[7]{x^4}}$$

usw.

Differentialquotient der Funktion $y = a^x$ (Exponentialfunktion).

Wenn $y = a^x$, wird

$y + \Delta y = a^{x + \Delta x}$ und

$\Delta y = a^{x+\Delta x} - a^x = a^x (a^{\Delta x} - 1)$. Der Differenzenquotient ist

$\frac{\Delta y}{\Delta x} = a^x \cdot \frac{a^{\Delta x} - 1}{\Delta x}$.

Im zweiten Faktor dieses Ausdruckes aber erkennen wird die sub 4) behandelte Form und wissen, daß $\lim\limits_{\Delta x = 0} \frac{a^{\Delta x} - 1}{\Delta x} = \ln a$ ist. Folglich ist

$$\frac{dy}{dx} = \frac{da^x}{dx} = a^x \ln a \quad \ldots\ldots\ldots \quad 7)$$

Dementsprechend ist

$$da^x = a^x \,.\, \ln a \,.\, dx.$$

Ist die Basis $a = e$, so lautet die Funktion

$$y = e^x$$

und $$\frac{dy}{dx} = \frac{de^x}{dx} = e^x \,.\, 1 = e^x \quad \ldots\ldots\ldots \quad 7a)$$

Differentialquotient der Funktion $y = \log_a x$.
(Logarithmische Funktion.)

Ist $y = \log_a x$, so ist

$$y + \Delta y = \log_a (x + \Delta x) \text{ und } \Delta y = \log_a (x + \Delta x) - \log_a x =$$
$$= \log_a \frac{x + \Delta x}{x} = \log_a \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right).$$

Der Differenzenquotient lautet daher

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\log_a \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right)}{\Delta x}.$$ Ersetzen wir $\frac{\Delta x}{x}$ durch $\varkappa$,

indem $\frac{\Delta x}{x} = \varkappa$, somit $\Delta x = \varkappa x$, so erhalten wir:

$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\log_a (1 + \varkappa)}{\varkappa} \,.\, \frac{1}{x}$; wir wissen aber aus 2), daß der Grenzwert des ersten Faktors aus diesem Produkte $= \log_a e$, folglich ist

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d \log_a x}{dx} = \frac{1}{x} \log_a e \quad \ldots\ldots\ldots \quad 8)$$

und $$d \log_a x = \frac{1}{x} \log_a e \,.\, dx.$$

Bilden wir die Ableitung des natürlichen Logarithmus:
$y = \ln x$. Es ist klar, daß

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{x}; \quad \frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 8a)$$

und $d \ln x = \frac{dx}{x}$.

Weil der natürliche Logarithmus diese einfache Ableitung besitzt, hat er seinen Namen erhalten. Gleichzeitig wird der Grund klar, weshalb man gerade die Zahl e als Basis wählt.

Differentialquotienten der trigonometrischen Funktionen $y = \sin x$ und $y = \cos x$.

$y = \sin x$:

$$y + \Delta y = \sin (x + \Delta x), \; \Delta y = \sin (x + \Delta x) - \sin x.$$

Da nun $\sin m - \sin n = 2 \cos \frac{m+n}{2} \cdot \sin \frac{m-n}{2}$, ist

$$\Delta y = 2 \cos \frac{2x + \Delta x}{2} \cdot \sin \frac{\Delta x}{2}, \text{ oder}$$

$$\Delta y = 2 \cos \left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) \cdot \sin \frac{\Delta x}{2}.$$

Demnach ist die mittlere Änderung

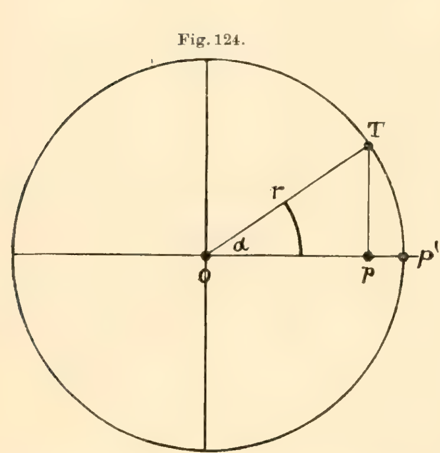
$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \cos\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) \cdot \frac{\sin \frac{\Delta x}{2}}{\frac{\Delta x}{2}}.$$

Es sei $\frac{\Delta x}{2} = \alpha$; dann ist

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \cos\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) \cdot \frac{\sin \alpha}{\alpha}.$$ Der Differentialquotient

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x = 0} \cos\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) \cdot \frac{\sin \alpha}{\alpha}.$$

Fig. 124.



Mit $\Delta x = 0$ wird selbstredend auch $\frac{\Delta x}{2} = \alpha = 0$; daher ist der Grenzwert des zweiten Faktors:

$$\lim_{\alpha = 0} \frac{\sin \alpha}{\alpha}.$$

Wir müssen, ehe wir fortfahren, diesen Grenzwert ermitteln. Es ist aus der Fig. 124 zu ersehen, daß der Sinus eines Winkels sich dessen Bogenmaß um so mehr nähert, je kleiner der Winkel ist. Wird also α unendlich klein, so muß es auch $\sin \alpha$ werden und der Quotient

$$\frac{\sin \alpha}{\alpha}$$

nähert sich demzufolge dem Werte 1:

$$\lim_{\alpha = 0} \frac{\sin \alpha}{\alpha} = 1.$$

(Genaueren Beweis s. S. 345.)

Der erste Faktor, nämlich $\cos\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right)$, nähert sich, wenn $\Delta x = 0$ wird, dem Grenzwerte $\cos x$. Folglich ist

$$\frac{dy}{dx} = \cos x \cdot 1 = \cos x$$

$$\frac{d \sin x}{dx} = \cos x \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 9)$$

$y = \cos x$:

$$\Delta y = \cos(x + \Delta x) - \cos x = -2 \sin\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) \cdot \sin\frac{\Delta x}{2}$$

$$\left(\text{da} \cos m - \cos n = -2 \sin\frac{m+n}{2} \cdot \sin\frac{m-n}{2}\right).$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = -\sin\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) \cdot \frac{\sin\frac{\Delta x}{2}}{\frac{\Delta x}{2}} \quad \text{und}$$

$$\frac{dy}{dx} = -\sin x$$

$$\frac{d \cos x}{dx} = -\sin x \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 10)$$

Der Differentialquotient einer konstanten Größe.

$x = a$, wo a eine konstante Zahl ist. Es ist klar, daß

$$y + \Delta y = a$$

sein muß und daß folglich $\Delta y = 0$ und mit Δy zugleich auch

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} \text{ und } \frac{dy}{dx} = 0$$

werden. Folglich ist

$$\frac{da}{dx} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 11)$$

Die Notwendigkeit dieser Tatsache wird sogleich klar, wenn man bedenkt, daß eine mit der Abszisse parallele Gerade keine Steigung besitzen kann.

Konstanter Faktor.

$y = a f(x)$, wo a wiederum eine konstante Größe ist.

$$y + \Delta y = a f(x + \Delta x);$$

$$\Delta y = a f(x + \Delta x) - a f(x) = a\left[f(x + \Delta x) - f(x)\right].$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{a\left[f(x + \Delta x) - f(x)\right]}{\Delta x} \quad \text{und}$$

$$\lim_{\Delta x = 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} = a f'(x). \text{ Also ist}$$

$$\frac{d}{dx} \cdot a f(x) = a \cdot f'(x) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 12)$$

Beispiele:

$$f(x) = y = 3x^2; \quad \frac{dy}{dx} = 2 \cdot 3x = 6x \text{ [nach 6) und 12)]},$$

$$f(x) = y = 4 \ln x; \quad \frac{dy}{dx} = \frac{4}{x} \text{ [nach 8a) und 12)]},$$

$$f(x) = y = -x; \quad \frac{dy}{dx} = -1 \text{ [nach 6) und 12)]},$$

$$f(x) = y = 8 \sin x; \frac{dy}{dx} = 8 \cos x \text{ [nach 9) und 12)]}.$$

Differentialquotient einer Summe (Differenz)

$$y = f(x) + g(x).$$

$$y + \Delta x = f(x + \Delta x) + g(x + \Delta x)$$

$$\Delta y = f(x + \Delta x) + g(x + \Delta x) - f(x) - g(x)$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} + \frac{g(x + \Delta x) - g(x)}{\Delta x}$$

$$\frac{dy}{dx} = f'(x) + g'(x).$$

Demnach ist

$$\frac{d}{dx}\left[f(x) \pm g(x)\right] = f'(x) \pm g'(x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 13)$$

Oder, in Worten ausgedrückt: Der Differentialquotient einer Summe, deren Glieder einzeln Funktionen von x sind, wird gebildet, indem man jedes Glied für sich nach x differenziert.

Beispiele:

$$y = 5x + 7; \frac{dy}{dx} = 5 \text{ [nach 6) 12) und 13]},$$

$$y = 8x^3 + 9x^2 - 3x + 1; \frac{dy}{dx} = 24x^2 + 18x - 3.$$

Es geht aus dem Gesagten hervor, daß der Differentialquotient einer ganzen rationalen Funktion n-ten Grades eine ganze rationale Funktion (n—1)-ten Grades sein muß.

$$y = \sin x + \cos x; \frac{dy}{dx} = \cos x - \sin x.$$

Differentialquotient eines Produktes.

Gegeben sei

$$y = f(x) \cdot g(x)$$

$$y + \Delta y = f(x + \Delta x) \cdot g(x + \Delta x)$$

$$\Delta y = f(x + \Delta x) \cdot g(x + \Delta x) - f(x) \cdot g(x).$$

Wenn man jetzt zu diesem Ausdruck $f(x) \cdot g(x + \Delta x)$ zugleich addiert und subtrahiert, so wird seine Größe nicht verändert und man erhält:

$\Delta y = f(x + \Delta x) \cdot g(x + \Delta x) - f(x) \cdot g(x) + f(x) \cdot g(x + \Delta x) - f(x) \cdot g(x + \Delta x)$,
oder reduziert:

$$\Delta y = \left[f(x + \Delta x) - f(x)\right] \cdot g(x + \Delta x) + f(x)\left[g(x + \Delta x) - g(x)\right]$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \cdot g(x + \Delta x) + \frac{g(x + \Delta x) - g(x)}{\Delta x} \cdot f(x)$$

$$\lim_{\Delta x = 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} = f'(x) \cdot g(x) + g'(x) \cdot f(x).$$

Es ist somit der Differentialquotient eines Produktes:

$$\frac{d}{dx} f(x) \cdot g(x) = f'(x) \cdot g(x) + g'(x) f(x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14)$$

Gebrauchen wir der Kürze halber statt des Zeichens $\frac{d}{dx}$ das Zeichen D und setzen wir

$$f(x) = u,$$
$$g(x) = v. \text{ So wird}$$

$$\frac{d}{dx} f(x) \cdot g(x) = D(u \cdot v) = v\, Du + u\, Dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 14a)$$

Beispiele:

$y = 3x \cdot \ln x$; $\frac{dy}{dx} = 3 \ln x + 3 = 3(\ln x + 1)$ (nach 6, 8a und 14a).

$y = \sin x \cdot \cos x$; $\frac{dy}{dx} = \cos^2 x - \sin^2 x = \cos 2x$ (nach 9, 10 und 14a).

$y = (5x^3 + 3x^2) \cdot a^x$; $\frac{dy}{dx} = a^x(15x^2 + 6x) + (5x^3 + 3x^2)a^x \cdot \ln a$
$= a^x \left[(15x^2 + 6x) + \ln a(5x^3 + 3x^2)\right]$ (nach 6, 7, 13 und 14a).

Differentialquotient eines Quotienten.

Gegeben ist

$$y = \frac{f(x)}{g(x)};$$

$$y + \Delta y = \frac{f(x + \Delta x)}{g(x + \Delta x)} \text{ und}$$

$$\Delta y = \frac{f(x + \Delta x)}{g(x + \Delta x)} - \frac{f(x)}{g(x)}. \text{ Eingerichtet:}$$

$$\Delta y = \frac{g(x) f(x + \Delta x) - f(x) \cdot g(x + \Delta x)}{g(x) \cdot g(x + \Delta x)}.$$

Addieren und subtrahieren wir gleichzeitig im Zähler $f(x) g(x)$:

$$\Delta y = \frac{g(x) f(x + \Delta x) - f(x) g(x + \Delta x) - f(x) g(x) + f(x) \cdot g(x)}{g(x) \cdot g(x + \Delta x)}, \text{ oder}$$

$$\Delta y = \frac{g(x)\left[f(x + \Delta x) - f(x)\right] - f(x)\left[g(x + \Delta x) - g(x)\right]}{g(x) \cdot g(x + \Delta x)}; \text{ bilden wir jetzt}$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{g(x) \cdot \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x} - f(x) \cdot \frac{g(x+\Delta x) - g(x)}{\Delta x}}{g(x) \cdot g(x+\Delta x)}$$

$$\lim_{\Delta x = 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} = \frac{g(x) \cdot f'(x) - f(x) \cdot g'(x)}{\left[g(x)\right]^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 15)$$

Oder, für $f(x) = u$ und $g(x) = v$,

$$\frac{d}{dx} = D, \text{ wird}$$

$$D \frac{u}{v} = \frac{v D u - u D v}{v^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 15a)$$

Beispiele:

$$y = \frac{3x+2}{7x-1}; \quad \frac{dy}{dx} = \frac{3(7x-1) - 7(3x+2)}{(7x-1)^2} = \frac{-17}{(7x-1)^2}.$$

Oder allgemein, der Differentialquotient einer gebrochenen linearen Funktion

$$y = \frac{ax+b}{cx+d}:$$

$$y' = \frac{ad - bc}{(cx+d)^2}.$$

Wir haben also die konstanten Faktoren im gegebenen Bruch kreuzweise zu multiplizieren und die erhaltenen 2 Produkte von einander zu subtrahieren:

$$\mathfrak{D} = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc.$$

Man nennt ein Schema dieser Art Determinante *($\mathfrak{D}$)*. Folglich ist

$$y' = \frac{\mathfrak{D}}{(cx+d)^2}$$

$$y = \frac{5x^3 - 1}{\ln x}; \quad y' = \frac{15x^2 \ln x - \frac{5x^3 - 1}{x}}{(\ln x)^2} = \frac{5x^3(3 \ln x - 1) + 1}{x(\ln x)^2}.$$

Differentialquotient der trigonometrischen Funktionen $y = \operatorname{tg} x$ und $y = \operatorname{cotg} x$.

Gegeben sei $y = \operatorname{tg} x$. Es ist aus der Trigonometrie bekannt, daß sich die Tangentenfunktion als ein Quotient darstellen läßt, nämlich

$$\operatorname{tg} x = \frac{\sin x}{\cos x}.$$

Nach den Gleichungen 15) und 15a) ist daher

$$\frac{d \operatorname{tg} x}{dx} = \frac{\cos^2 x + \sin^2 x}{\cos^2 x} = \frac{1}{\cos^2 x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 16)$$

Ist $y = \operatorname{cotg} x$ gegeben, so haben wir

$$\operatorname{cotg} x = \frac{\cos x}{\sin x} \text{ und}$$

$$\frac{d \operatorname{cotg} x}{dx} = \frac{-(\sin^2 x + \cos^2 x)}{\sin^2 x} = -\frac{1}{\sin^2 x} \quad \ldots \quad 17)$$

Differentialquotient der inversen Funktionen.

Ist $y = f(x)$, d. h. y eine Funktion von x, so ist auch nach dem früher Gesagten x eine Funktion von y, so daß

$$x = g(y)$$

sein muß. Es ist

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1}{\frac{\Delta x}{\Delta y}} \text{ und}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy}}.$$

Es sei $x = \sin y$ und $y = \operatorname{arc} \sin x$.

Nach 9) ist dann $\frac{dx}{dy} = \cos y$, folglich

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\cos y}.$$

Da $\cos^2 y + \sin^2 y = 1$, ist $\cos y = \sqrt{1 - \sin^2 y}$ und somit

$$\frac{d \operatorname{arc} \sin x}{dx} = \frac{1}{\sqrt{1 - x^2}} \quad \ldots \quad 18)$$

$x = \cos y$ und $y = \operatorname{arc} \cos x$. Analog wird

$$\frac{dx}{dy} = -\sin y \text{ und } \frac{dy}{dx} = \frac{1}{-\sin y} = -\frac{1}{\sqrt{1 - x^2}};$$

$$\frac{d \operatorname{arc} \cos x}{dx} = -\frac{1}{\sqrt{1 - x^2}} \quad \ldots \quad 19)$$

$x = \operatorname{tg} y$ und $y = \operatorname{arc} \operatorname{tg} x$.

$$\frac{dx}{dy} = \frac{1}{\cos^2 y} = 1 + \operatorname{tg}^2 y, \text{ (da } \frac{1}{\cos^2 y} = \frac{\sin^2 y + \cos^2 y}{\cos^2 y} = 1 + \operatorname{tg}^2 y)$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{1 + \operatorname{tg}^2 y} = \frac{1}{1 + x^2};$$

$$\frac{d \operatorname{arc} \operatorname{tg} x}{dx} = \frac{1}{1 + x^2} \quad \ldots \quad 20)$$

Ferner ist $\frac{d \operatorname{arc} \operatorname{cotg} x}{dx} = -\frac{1}{1 + x^2}$ . . . 21)

Differenzierung einer Funktion durch Einführung neuer Variabeln (Funktion einer Funktion).

Nach den oben dargestellten Methoden sind wir in der Lage, Ausdrücke, wie eine Summe, ein Produkt oder einen Quotienten zu differenzieren, sofern jeder Summand der Summe, jeder Faktor des Produktes Divisor, sowie Dividend des Quotienten an Hand der gegebenen Gleichungen nach x differenzierbar sind.

Ein neues Problem taucht für uns hingegen auf, sobald wir die Aufgabe erhalten, beispielsweise folgende Differenzierung auszuführen:

$$y = \sin(x + 3), \quad \frac{d \sin(x + 3)}{dx} = ?$$

Wir sind nicht in der Lage, diesen Ausdruck ohne weiteres nach x zu differenzieren, wohl aber nach $(x + 3)$. Damit aber führen wir diese Aufgabe auf folgendes Problem zurück:

$$y = f(u), \quad u = g(x), \quad \text{folglich} \quad y = f\big(g(x)\big).$$

In Worten ausgedrückt: y ist eine Funktion der Größe u, diese jedoch ihrerseits von x, also ist y die Funktion einer Funktion von x. Im gewählten Beispiel ist

$$y = \sin(x + 3)$$
$$(x + 3) = u, \text{ somit ist}$$
$$y = \sin u, \text{ wo } u = x + 3.$$

Die allgemeine Lösung dieser Aufgabe ist folgende:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dx} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 22)$$

In unserer Aufgabe ist

$$\frac{dy}{du} = \frac{d \sin u}{du} = \cos u$$
$$\frac{du}{dx} = \frac{d(x + 3)}{dx} = 1, \text{ folglich ist}$$
$$\frac{dy}{dx} = 1 . \cos u = \cos(3 + x).$$

Weitere Beispiele:

$y = e^{-x}$. Auch diese Differenzierung ist für uns neu, denn wir können auf Grund der gehörten Regeln bloß $y = e^x$ differenzieren (7a), d. h. den Differentialquotienten der Exponentialfunktion nach $+x$ bilden. Hier aber müßten wir nach $-x$ differenzieren.

Wir setzen daher $-x = u$; dann wird

$$y = e^u \quad \text{und} \quad \frac{dy}{du} = \frac{de^u}{du} = e^u \quad \text{(n. 7a)}$$

$$\frac{du}{dx} = \frac{d(-x)}{dx} = -1 \text{; folglich ist}$$

$$\frac{de^{-x}}{dx} = -1 \,.\, e^u = -e^{-x}.$$

$y = \ln(ax)$; $ax = u$

$$\frac{dy}{du} = \frac{1}{u}; \quad \frac{du}{dx} = a$$

$$\frac{d \ln(ax)}{dx} = \frac{1}{u} \,.\, a = \frac{a}{ax} = \frac{1}{x}$$

Eine andere Lösung derselben Aufgabe ergibt sich durch die Formel

$$y = \ln a + \ln x.$$

Nun ist $\ln a$ eine Konstante, ihr Differentialquotient somit $= 0$. Es bleibt

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}, \text{ folglich}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{x}.$$

Die logarithmische Ableitung.

Das einfache Ergebnis einer logarithmischen Differenzierung läßt sich durch die folgende allgemeine Formel ausdrücken:

Wenn $y = \ln f(x)$, so ist

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d \ln f(x)}{dx} = \frac{1}{f(x)} \,.\, f'(x) = \frac{f'(x)}{f(x)} \quad \ldots \ldots \quad (25)$$

Z. B.

$y = \ln(ax)$; $f(x) = ax$, $f'(x) = a$. Also ist

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a}{ax} = \frac{1}{x}.$$

$y = \ln \sin x$; $f(x) = \sin x$; $f'(x) = \cos x$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\cos x}{\sin x} = \operatorname{cotg} x.$$

Verallgemeinerungen der „Differenzierung durch Einführung neuer Variablen" und das partielle Differential.

1) $y = f(u)$, wo $u = g(v)$ und $v = h(x)$.

Dann ist

$$\frac{dy}{dx} = \frac{df\{g[h(x)]\}}{dx} = \frac{dy}{du} \,.\, \frac{du}{dv} \,.\, \frac{dv}{dx}. \quad \text{[illegible]}$$

Z. B.

$y = \ln \sin e^x$. Wir setzen

$$\sin e^x = u \text{ und } e^x = v$$

$$\frac{d \ln u}{du} = \frac{1}{u}; \quad \frac{du}{dv} = \cos v; \quad \frac{dv}{dx} = e^x$$

$$\frac{d \ln \sin e^x}{dx} = \frac{1}{u} \cdot \cos v \cdot e^x = \frac{e^x}{\sin e^x} \cdot \cos e^x = e^x \cdot \operatorname{cotg} e^x.$$

2. Bisher haben wir nur solche Fälle betrachtet, in welchen eine abhängige Veränderliche, die wir in der Regel mit y bezeichnet haben, die Funktion einer unabhängigen Veränderlichen x war, so daß

$$y = f(x), \text{ eventuell } y = f(u), \text{ wo } u = f(x).$$

Wir wollen aber jetzt jenen Fall betrachten, in welchem eine Veränderliche z die Funktion zweier Veränderlichen, x und y, ist:

$z = F(x, y)$, mit der Bedingung jedoch, daß $x = \varphi(t)$ und $y = \psi(t)$, d. h. in letzter Linie z nur von t abhängig ist.

Zu einem ganz bestimmten Wert von t, nämlich t_1, gehört ein ganz bestimmter Wert x_1 und y_1, wo

$$x_1 = \varphi(t_1) \text{ und } y_1 = \psi(t_1);$$

zu den Werten x_1 und y_1 aber gehört ein ganz bestimmter Wert von z, nämlich

$$z_1 = F\big(\varphi(t_1),\ \psi(t_1)\big).$$

Wir bilden nun nach S. 262 t_1 aus t:

$$t_1 = t + \Delta t.$$

Analog ist

$$x_1 = x + \Delta x,$$
$$y_1 = y + \Delta y \text{ und}$$
$$z_1 = z + \Delta z.$$

Daher ist

$$\Delta z = F(x + \Delta x,\ y + \Delta y) - F(x, y), \text{ wo aber}$$
$$\Delta x = \varphi(t + \Delta t) - \varphi(t) \text{ und}$$
$$\Delta y = \psi(t + \Delta t) - \psi(t).$$

Addieren und subtrahieren wir $F(x, y + \Delta y)$:

$$\Delta z = \big[F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x, y + \Delta y)\big] + \big[F(x, y + \Delta y) - F(x, y)\big]$$

Die mittlere Änderung

$$\frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x, y + \Delta y)}{\Delta x} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{F(x, y + \Delta y) - F(x, y)}{\Delta y} \cdot \frac{\Delta y}{\Delta t}$$

(Wir haben im ersten Bruch Zähler und Nenner mit Δx, im zweiten Bruch mit Δy multipliziert.)

$\frac{\Delta x}{\Delta t}$ ist die mittlere Änderung von der Funktion $\varphi(t)$, ebenso wie $\frac{\Delta y}{\Delta t}$ jene von $\psi(t)$ ist.

Was ist nun

$$\frac{F(x+\Delta x, y+\Delta y) - F(x, y+\Delta y)}{\Delta x}?$$

Jedenfalls auch eine mittlere Änderung, und zwar von der Funktion $F(x, y+\Delta y)$, in welcher $y+\Delta y$ konstant bleibt!

Ebenso ist

$$\frac{F(x, y+\Delta y) - F(x, y)}{\Delta y}$$

die mittlere Änderung der Funktion $F(x, y)$, worin x konstant bleibt.

Bilden wir die Differentialquotienten, es werde daher $\Delta t = 0$.

Es ist

$$\frac{dz}{dt} = \lim_{\Delta t = 0} \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dt} \quad . \quad . \quad (25)$$

Wir treffen hier ein neues Zeichen, nämlich ∂ an. Dasselbe bedeutet ein partielles Differential, $\frac{\partial F(x, y)}{\partial x}$ eine partielle Ableitung. Wir differenzieren die Funktion $F(x, y)$ nach x, indem wir y als eine Konstante betrachten und umgekehrt, $\frac{\partial F(x, y)}{\partial y}$ besagt, daß wir $F(x, y)$ nach y differenzieren, während wir x für eine Konstante ansehen und als solche behandeln.

Wir können dieses Vorgehen durch ein Beispiel beleuchten: es sei A B C D eine rechteckige Fläche, mit den beiden Seiten x und y. Die Fläche des Rechteckes ist somit

$$z = F(x, y) = x\,y,$$

d. h. sie ist eine Funktion von x und y. Sowohl x als auch y sind ihrerseits abhängig von der Temperatur t und zwar

$$x = \varphi(t)$$
$$y = \psi(t).$$

Fig. 125



Wir möchten gerne $\frac{d\,F(x, y)}{dt}$ erfahren. Wir gehen zu diesem Zweck sukzessive vor und betrachten zunächst $y = AC$ als konstant, d. h. unveränderlich bei der Einwirkung der Temperatur; bloß x erfährt eine Vergrößerung, wobei

Δx . . . . Δt entspricht.

Nachdem dieser Schritt vollzogen ist, betrachten wir $x = AB$ als konstant und lassen y sich ausdehnen. Offenbar muß die gesamte Änderung eine Summe von zwei partiellen Änderungen vorstellen.

In unserem Beispiele ist

$$\frac{dz}{dt} = y \cdot \frac{dx}{dt} + x \frac{dy}{dt}, \text{ da}$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} = y \cdot 1 \quad \left(y = \text{konstant und } \frac{dx}{dx} = 1\right)$$

$$\frac{\partial z}{dy} = x \cdot 1 \quad \left(x = \text{konstant}, \frac{dy}{dy} = 1\right).$$

Man sieht, daß sich hier recht wohl die Produktenformel 14) und 14a) anwenden ließe, da sich die Fläche eines Rechteckes als ein Produkt ausdrücken läßt. Wir hätten

$$\frac{d\left(F(u, v)\right)}{dx} = v \cdot \frac{du}{dx} + u \cdot \frac{dv}{dx}.$$

in welcher Formel man statt $u : \mathbf{x}$, statt $v : \mathbf{y}$ und statt $x : \mathbf{t}$ zu setzen hätte.

Differenzierung einer impliziten (d. h. unentwickelten) Funktion

Wir haben soeben die Ableitung einer Funktion

$$z = F(x, y)$$

gebildet, wo

$$x = \varphi(t) \text{ und } y = \psi(t),$$

d. h. wo sowohl x als auch y Funktionen von der Größe t waren. Wir dürfen selbstverständlich auch folgenden Fall konstruieren:

$$z = F(x, y),$$

wo

$$x = f(x) \text{ und } y = f^1(x).$$

Daß $x = f(x)$ ist, versteht sich von selber; als Beispiel für $y = f^1(x)$ machen wir die Annahme, daß

$$y = \sin(x + 3).$$

z ist somit auf zweierlei Weise abhängig von x; erstens explizite und weiterhin implizite, verborgen in y. Wir haben somit den Fall, daß

$$z = F\left(x, f(x)\right) \text{ und wir sehen,}$$

daß in dieser Gestalt z eine Funktion von x allein ist. Die Bildung der Ableitung kann hier durch Anwendung der Formel 25) erfolgen und wir haben

$$\frac{dz}{dx} = \frac{\partial z}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dx} + \frac{\partial z}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dx}, \text{ oder}$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{\partial z}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dx} \quad \dots\dots\dots \quad 26)$$

Zum Beispiel:

$$z = \ln(x + y); \quad y = \sin(x + 3).$$

Ich habe zu bilden:

a) $\frac{dy}{dx} + \cos(x + 3)$ (für $(x + 3) = u$, wird $\frac{d \sin u}{du} = \cos u$, $\frac{du}{dx} = 1$)

b) $\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{1}{x + y}$ (nach 22) und 25).

c) $\frac{\partial z}{dy} = \frac{1}{x + y}$ (nach 22) und 25).

$$\frac{dz}{dx} = \frac{1}{x + y} + \frac{1}{x + y} \cdot \cos(x + 3) = \frac{1}{x + y}(1 + \cos(x + 3)).$$

Wir haben somit in *b)* y als Konstante betrachtet, in *c)* dagegen x als solche angenommen.

Erst jetzt wird statt y: $\sin(x + 3)$ eingesetzt und wir erhalten

$$\frac{dz}{dx} = \frac{1}{x + \sin(x + 3)} \cdot (1 + \cos(x + 3)) = \frac{1 + \cos(x + 3)}{x + \sin(x + 3)}.$$

Es sei eine implizite Funktion gegeben:

$$F(x, y) = 0.$$

z. B. $y^2 - 2px = 0$.

Lösen wir die Gleichung nach y auf, so erhalten wir y als eine explizite Funktion von x, somit

$$y = \pm \sqrt{2px}.$$

Wenn wir in der Gleichung $F(x, y) = 0$ für $y = f(x)$ einsetzen, so wird der Ausdruck $F(x, f(x))$ offenbar identisch mit Null, also

$$F(x, f(x)) \equiv 0.$$

In unserem speziellen Beispiele ist

$$2px - 2px = 0.$$

Der Differentialquotient der Funktion $F(x, f(x))$ ist daher ebenfalls $= 0$ und nach 26):

$$0 = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial F(x, y)}{dy} \cdot \frac{dy}{dx}, \text{ oder}$$

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{\partial F(x, y)}{\partial x}}{\frac{\partial F(x, y)}{\partial y}} \quad \ldots \ldots \quad 27)$$

Wir sind somit in der Lage, den Differentialquotienten einer impliziten Funktion zu bilden, ohne diese explizite vor uns zu haben.

Beispiele: Die Parabelfunktion lautet:

$$y^2 - 2px = 0:$$

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{-2p}{2y} = \frac{p}{y} = \frac{p}{\pm\sqrt{2px}} = \pm\frac{p}{\sqrt{2x}\cdot\sqrt{p}} = \pm\sqrt{\frac{p}{2x}}$$

Die Gleichung der Ellipse lautete (S. 288):

$$\frac{y^2}{n^2} + \frac{x^2}{m^2} - 1 = 0;$$

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{2x}{m^2}}{\frac{2y}{n^2}} = -\frac{n^2 x}{m^2 y}.$$

Die Tangente der Ellipse in Punkt $P(x, y)$ besitzt somit die Gleichung

$$\operatorname{tg} x = \frac{dy}{dx} = -\frac{n^2 x}{m^2 y}.$$

(Man bringe diese beiden Gleichungen zur Übung in ihre explizite Form und versuche die Bildung der Ableitung nach den früher dargestellten Methoden [Einführung neuer Variablen usw.]. Das Ergebnis muß das gleiche sein.)

Des Öfteren kann man das partielle Differenzieren und die Einführung neuer Variablen anwenden, wie z. B. in folgendem Beispiel:

$$y = \ln\frac{1+x}{1-x}.$$

a) Wir wollen zunächst $\frac{dy}{dx}$ nach der Methode der Einführung neuer Variablen bilden.

Es sei $1 + x = u$; dann ist $1 - x = 2 - u = v$

$$y = \ln(1+x) - \ln(1-x) = \ln u - \ln v$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d\ln u}{du}\cdot\frac{du}{dx} - \frac{d\ln v}{dv}\cdot\frac{dv}{du}\cdot\frac{du}{dx}, \text{ folglich}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{u}\cdot(1) - \frac{1}{v}(-1)(+1) = \frac{1}{1+x} + \frac{1}{1-x} = \frac{2}{1-x^2}.$$

b) Viel rascher kommt man aber zum Ziel, wenn man partiell differenziert:

$$y = f(u) - f(v), \text{ wo } u = \varphi(x),\ v = \psi(x).\ —$$

$$y = \ln(1+x) - \ln(1-x); \text{ d. h. es sei } 1 + x = u$$
$$1 - x = v$$

$$y = \ln u - \ln v.$$

Wir differenzieren y zunächst nach u und betrachten v als konstant, dann umgekehrt. Folglich ist

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\partial y}{\partial u} \cdot \frac{du}{dx} + \frac{\partial y}{\partial v} \cdot \frac{dv}{dx}, \text{ daher}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{1+x} \cdot (1) - \frac{1}{1-x} \cdot (-1) = \frac{1}{1+x} + \frac{1}{1-x} = \frac{2}{1-x^2}$$

Weitere Verallgemeinerung.

$F(\varphi(x), \psi(x)) = 0$. Ein Beispiel für diesen Fall und dessen Behandlung findet sich bei der Diskussion der Parabelgleichung S. 332.

Bildung der höheren Differentialquotienten.

Die Ableitung einer Funktion $f(x)$, d. h. $f'(x)$, ist wiederum eine Funktion von x, für welche alle jene Betrachtungen Geltung besitzen, die wir über die Funktionen im allgemeinen angestellt haben. Insbesondere wird die Ableitung wieder eine Ableitung besitzen müssen. Man bezeichnet diese mit $f''(x)$. Aber auch diese wird wieder eine neue Funktion von x sein, und wir werden $f'''(x)$ bilden können, usw. Mit Ausnahme der ganzen Funktion n^{ten} Grades, die eine endliche (und zwar n) Anzahl von Ableitungen besitzt, kommt den Funktionen eine unendliche Zahl von Ableitungen zu. Bei den ersteren, d. h.

$$f(x) = y = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots\ldots a_{n-1} x + a_n,$$

ist die erste Ableitung $f'(x) = y'$: $n - 1^{ten}$ Grades, die n^{te} dagegen nullten Grades in bezug auf x, d. h. eine Konstante, denn

$$f'(x) = \frac{dy}{dx} = na_0 x^{n-1} + (n-1) a_1 x^{n-2} + \ldots\ldots + a_{n-1}$$

$$f''(x) = \frac{d^2y}{dx^2} = (n-1) . n . a_0 x^{n-2} + \ldots\ldots + \ldots\ldots a_{n-2}$$

$$f^{(n-1)}(x) = \frac{d^{n-1}y}{dx^{n-1}} = n(n-1) \ldots\ldots\ldots 3 . 2 . a_0 x$$

$$f^{(n)}(x) = \frac{d^n y}{dx^n} = n(n-1) \ldots\ldots\ldots 3 . 2 . 1 . a_0 \text{ (eine Konstante)}$$

Als Beispiel für eine Funktion anderer Art wählen wir $y = a^x$, es ist

$$\frac{dy}{dx} = a^x \ln$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = a^x \ln . \ln \text{ (da ln = Konstante. S. N 12)}$$

$$\frac{d^3y}{dx^3} = a^x (\ln)^3$$

$$\frac{d^n y}{dx^n} = a^x (\ln)^n.$$

$$y = e^x; \quad \frac{dy}{dx} = e^x \ldots\ldots \frac{d^n y}{dx^n} = e^x.$$

$$y = \ln x; \quad \frac{dy}{dx} = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{1}{x^2}$$

$$\begin{aligned} y = \sin x; \quad y' &= \cos x \\ y'' &= -\sin x \\ y''' &= -\cos x \\ y'''' &= +\sin x \\ &\text{usw.} \end{aligned}$$

Allgemein: $\frac{d^{4n} \sin x}{dx^{4n}} = \sin x$, wo n jede positive ganze Zahl sein kann.

Bezeichnungen: Diese haben wir bereits oben angewendet.

Die erste Ableitung: $\frac{dy}{dx}$; $f'(x)$; y'.

" zweite " $\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d\left(\frac{dy}{dx}\right)}{dx}$; $f''(x)$; y''.

" n—te " $\frac{d^n y}{dx^n}$; $f^{(n)}x$; $y^{(n)}$.

Die Bildung der höheren Ableitungen erfolgt somit nach den bekannten Methoden und verursacht keine besonderen Schwierigkeiten.

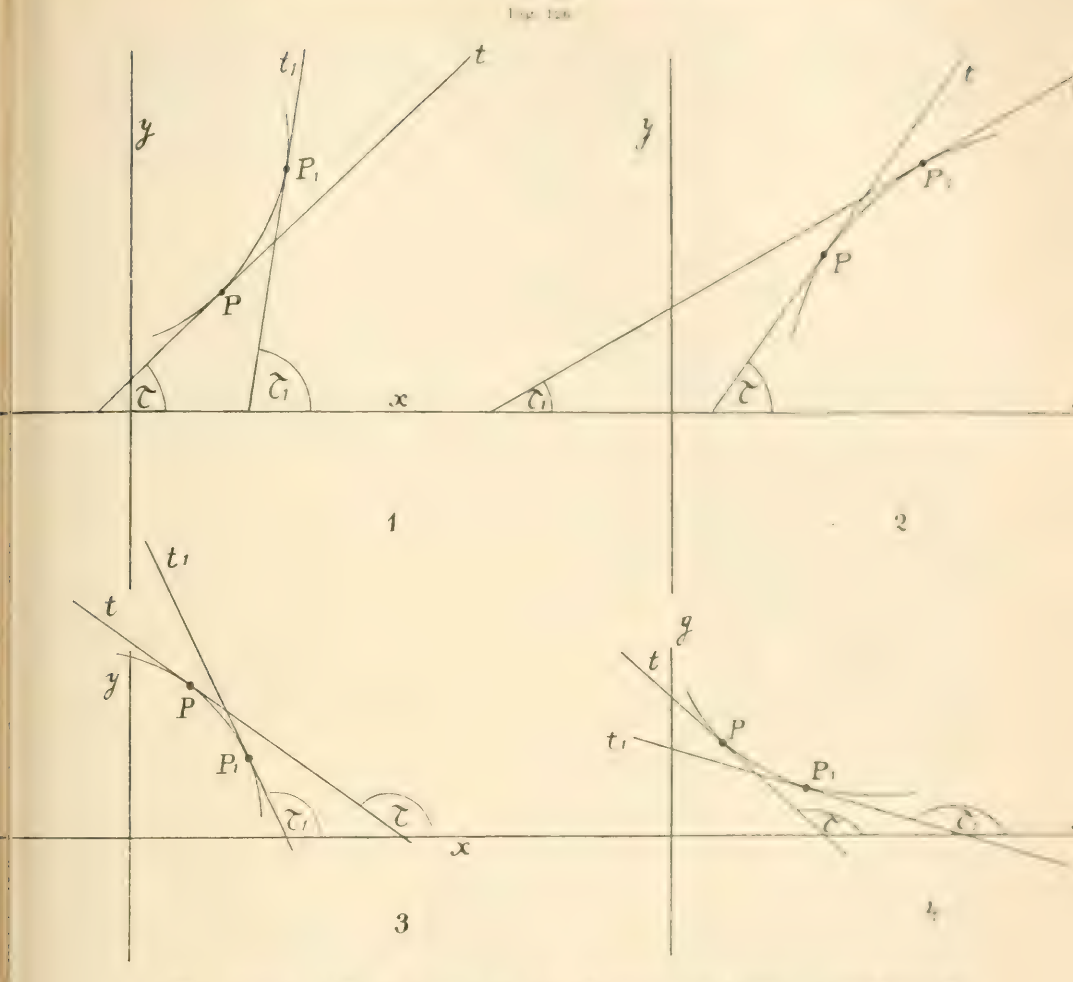
IV. KAPITEL.

Anwendung der Differentialrechnung.

1. Beurteilung der Form von Kurven (des Verlaufes von Funktionen).

Es wurde oben dargetan, daß wir im Differentialquotienten, d. h. in der Ableitung einer Funktion, ein Mittel zur Beantwortung der Frage besitzen, ob die Kurve in einem gegebenen Punkte P steigt oder fällt usw., sowie einen zahlenmäßigen Wert für die Größe der Änderung, sei sie Steigen oder Fallen. Wir wollen nunmehr einen Schritt weiter gehen und nach Mitteln suchen, um entscheiden zu können, wie sich die Kurve ändert. Es sind nämlich mehrere Möglichkeiten vorhanden, wie Fig. 126 zeigt.

Fig. 126.



Wir sehen, daß in **1** und **2** die Kurven ansteigen: zunehmenden x-Werten entsprechen zunehmende y-Werte. Die Art des Ansteigens aber ist ganz verschieden in den beiden Fällen. Betrachten wir in **1** die Tangente in P und P_1! Der Winkel der Tangente t in P mit der x-Achse (τ) ist kleiner als der Winkel, den die Tangente in P_1, t_1, mit ihr bildet (τ_1):

$$\tau_1 > \tau.$$

Die Tangente wird immer steiler: Die Kurve steigt der x-Achse konvex zugekehrt. In **3** fällt die Kurve konkav, hier ist $\tau_1 < \tau$.

In **2** steigt die Kurve konkav, in **4** fällt sie konvex, $\tau_1 > \tau$. In **2** ist $\tau_1 < \tau$.

Der Konvexität entspricht somit eine algebraische Zunahme der Richtungskoeffizienten, der Konkavität umgekehrt eine

Abnahme. Wir können die Richtungskoeffizienten, die, wie wir wissen, nichts anderes sind, als die Ableitungen der Funktion in den einzelnen Punkten P, P_1 . . . ., gleichfalls in einer Kurve darstellen. Diese Kurve wird bei Konvexität steigen müssen, weil ja die Ableitungen algebraisch zu-

Fig. 127.

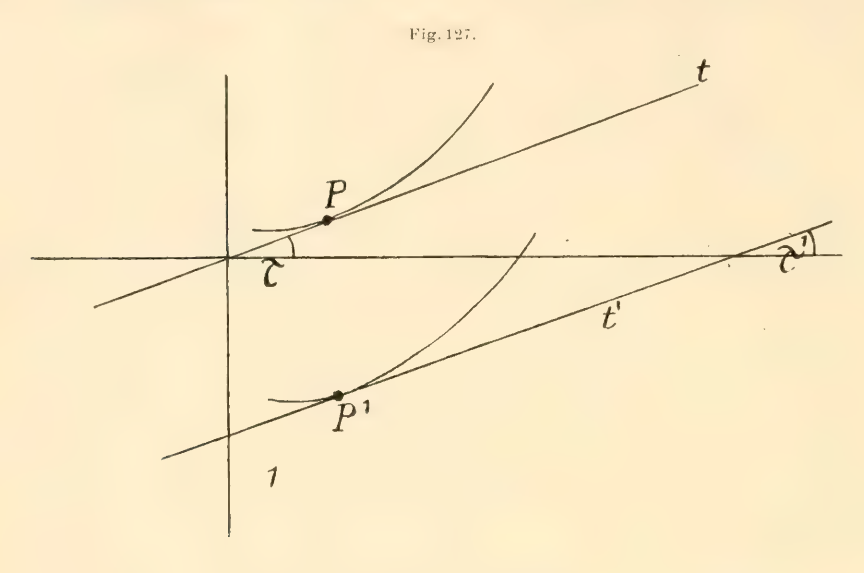
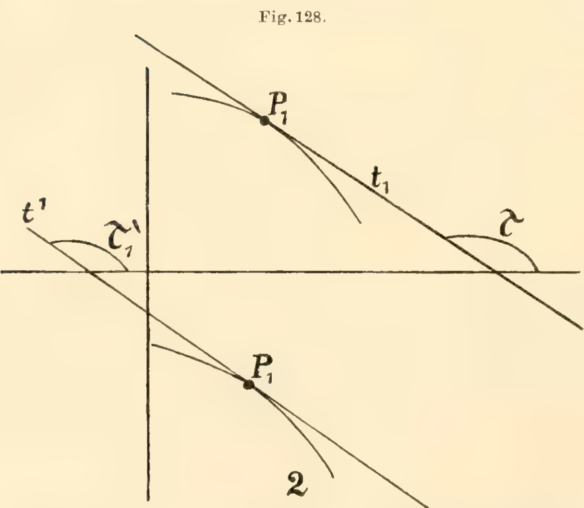


Fig. 128.



nehmen. Also wird die zweite Ableitung, die Ableitung der Ableitung positiv sein müssen.

Ist daher $f''(x)$ einer Funktion $f(x)$ positiv, so herrscht Konvexität; ist $f''(x)$ negativ, so ist die Kurve konkav.

Dies gilt jedoch nur für Kurven, die positive Ordinaten besitzen. Verschieben wir nämlich beispielsweise eine konvexe Kurve unter die x-Achse, so wird sie zwar die gleiche Gestalt besitzen, jedoch der Abszisse konkav zugekehrt sein.

Die beiden Kurven in 1 besitzen die gleichen Richtungskoeffizienten ebenso, sowie die beiden in 2. Es ist daher

$$\tau = \tau' \text{ und } \tau_1 = \tau_1'.$$

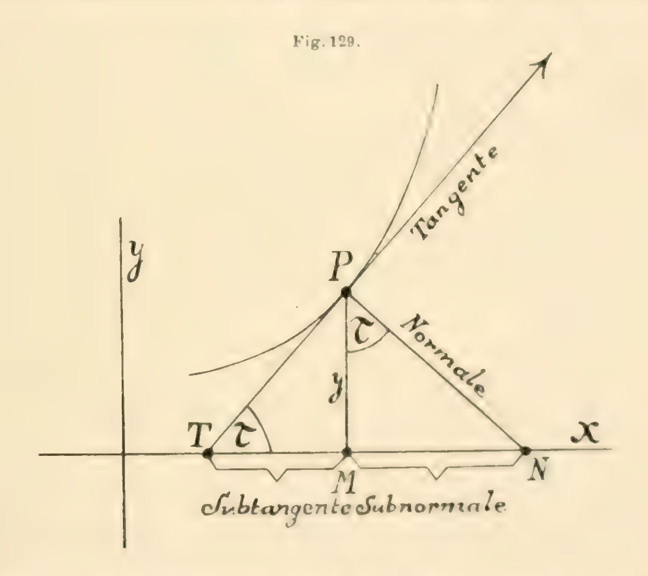
Der obige Satz bedarf also einer gewissen Einschränkung bzw. Erweiterung. Wir müssen ihn so verallgemeinern:

Konvexität herrscht, wenn das Vorzeichen der zweiten Ableitung für irgend eine gegebene Stelle x der Funktion f(x) mit dem Vorzeichen der Ordinate an dieser Stelle übereinstimmt. Sind diese beiden Vorzeichen entgegengesetzt, so herrscht Konkavität.

Geometrische Begriffe.

In der untenstehenden Figur ersieht man, daß man neben der Tan-

Fig. 129.



gente im Punkte P einer Kurve mit den Koordinaten x und y weiter zu unterscheiden hat:

$\overline{PN}$: die Normale,

$\overline{MT}$: die Subtangente,

$\overline{MN}$: die Subnormale.

Für die Tangente haben wir folgenden Ausdruck:

$$\operatorname{tg} \tau = y'.$$

Die Subnormale $\overline{MN} = y . y'$, da

$$\frac{\overline{MN}}{y} = \operatorname{tg} \tau = y'.$$

Die Normale $(PN)^2 = y^2 + y^2 y'^2$, folglich ist

$$\overline{PN} = y \sqrt{1 + y'^2}.$$

Ferner, da $\frac{\overline{PN}}{\overline{PT}} = \operatorname{tg} \tau = y'$, ist

die Tangente $\overline{PT} = \frac{\overline{PN}}{y'} = \frac{y}{y'} \sqrt{1 + y'^2}$.

Wir wissen, daß, wenn uns die Funktion $y = f(x)$ gegeben ist, die Tangente ausdrückbar ist durch das Verhältnis

$$\frac{(y - y_1)}{(x - x_1)} = \operatorname{tg} \tau = y', \text{ oder aber}$$

$$(y - y_1) = y'(x - x_1) \text{ oder } (y - y_1) - y'(x - x_1) = 0 \quad \ldots \quad 1)$$

Dies ist die Gleichung für irgend einen bestimmten Punkt der Geraden.

Ist die Funktion implizite gegeben, z. B.

$$F(x, y) = 0,$$

so wissen wir aus N 27, daß

$$y' = - \frac{\frac{\partial F(x, y)}{\partial x}}{\frac{\partial F(x, y)}{\partial y}}.$$

Dann geht die Gleichung 1) der Tangente über in

$$\frac{\partial F(x, y)}{\partial x}(x - x_1) + \frac{\partial F(x, y)}{\partial y}(y - y_1) = 0 \quad \ldots \ldots \quad 2)$$

Beispiele: Wir wollen die Parabel diskutieren. Die Gleichung derselben lautet nach S. 282:

$$y^2 = 2px, \text{ oder implizite}$$
$$y^2 - 2px = 0;$$

somit ist

$$y' = - \frac{\frac{\partial F(x, y)}{\partial x}}{\frac{\partial F(x, y)}{\partial y}} = \frac{p}{y}. \text{ Folglich ist}$$

$$y y' = p.$$

Die Subnormale einer Parabel ist daher für jeden Punkt konstant. Die Gleichung der Tangente als Gerade lautet nach 1

$$y - y_1 = \frac{p}{y}(x - x_1).$$

Um die zweite Ableitung zu finden, stehen uns zwei Wege offen; wir wollen zur Übung beide durchführen:

a) $y' = \frac{p}{y}$; so lautet unsere Funktion. Es ist stets zu bedenken, daß sowohl y' als auch y Funktionen von x sind, also daß

$$y = \varphi(x) \text{ und}$$
$$y' = \psi(x).$$

Wenn ich die Gleichung wie folgt aufschreibe:

$$y' - \frac{p}{y} = 0,$$

so habe ich den Fall S. 327, wo

$$F(\varphi(x), \psi(x)) = 0.$$

Die Lösung ergibt sich auf Grund der Formel N 26. Wir haben $F(y, y') = 0$, wo $y = \varphi(x)$ und $y' = \psi(x)$ und fragen nach $\frac{dy'}{dx} = y''$.

$$\frac{dF(y, y')}{dx} = 0 = \frac{\partial F(y, y')}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dx} + \frac{\partial F(y, y')}{\partial y'} \cdot \frac{dy'}{dx}.$$

Daher ist

$$y'' = \frac{dy'}{dx} = -\frac{dy}{dx} \cdot \frac{\frac{\partial F(y, y')}{\partial y}}{\frac{\partial F(y, y')}{\partial y'}} = -y' \cdot \frac{\frac{\partial F(y, y')}{\partial y}}{\frac{\partial F(y, y')}{\partial y'}}.$$

In unserem Falle:

$$y'' = -y' \cdot \frac{+\frac{p}{y^2}}{1} = -y' \cdot \frac{p}{y^2} = -\frac{p^2}{y^3} \left(\text{da } y' = \frac{p}{y}\right).$$

b) Umständlicher ist die Lösung, wenn wir sie auf N 27 zurückführen, indem wir statt $F(\varphi(x), \psi(x)) = 0$, $F(x, \varphi(x)) = 0$ konstruieren und y durch x ausdrücken, in folgender Weise:

$$y' = \frac{p}{y} \text{ und folglich } y'^2 = \frac{p^2}{y^2}. \text{ Da jedoch}$$

$$y^2 = 2px \text{ und } y'^2 - \frac{p^2}{y^2} = 0, \text{ ist}$$

$$y'^2 - \frac{p^2}{2px} = 0, \text{ oder}$$

$$y'^2 - \frac{p}{2x} = 0.$$

Hier aber stehen wir vor einer impliziten Gleichung der Form $F(x, y) = 0$, wo $y = \varphi(x)$ und nach N 27

$$\frac{dy}{dx} = y' = -\frac{\frac{\partial F(x,y)}{\partial x}}{\frac{\partial F(x,y)}{dy}}.$$

In unserem Falle:

$$\frac{dy'}{dx} = y'' = -\frac{\frac{\partial F(x,y')}{\partial x}}{\frac{\partial F(x,y')}{dy'}} = -\frac{\frac{p}{2x^2}}{2y'} = -\frac{p}{4x^2y'}.$$

Aus der Parabelgleichung aber ist $x = \frac{y^2}{2p}$ und $x^2 = \frac{y^4}{4p^2}$.

Eingesetzt:

$$y'' = -\frac{4p^3}{4y^4y'} = -\frac{p^3}{y^4y'} = -\frac{p^2}{y^3} \cdot \frac{p}{y} \cdot \frac{1}{y'} = -\frac{p^2}{y^3}.$$

Wir sehen, daß wir auf beide Arten das gleiche Resultat erhalten.

Weil die zweite Ableitung bei positiven Ordinaten negativ ist, verläuft die Parabel über der Abszisse konkav und weil sie bei negativen y-Werten positiv ist (der Ausdruck $-\frac{p^2}{y^3}$ wird positiv!), so ist die Parabel unter der Abszisse gleichfalls konkav.

Die Exponentialfunktion lautet

$$y = a^x \quad (\text{S. } 298).$$

Da bei dieser Funktion keine negativen Ordinaten vorkommen können und

$$y'' = a^x (\ln a)^2$$

gleichfalls positiv ist, besitzt die Kurve eine konvexe Form.

Bei der logarithmischen Funktion

$$y = \ln x \quad (\text{S. } 300)$$

ist die zweite Ableitung

$$y'' = -\frac{1}{x^2},$$

d. h. negativ. Über der Abszisse muß somit die Kurve konkav verlaufen, unter der Abszisse hingegen konvex. Umgekehrt verhält sich die Sinuskurve (S. 305), wo

$$y'' = -\sin x.$$

Die Tangentenlinie (S. 305) besitzt die Gleichung

$$y = \operatorname{tg} x;$$

die erste Ableitung lautet:

$$y' = \frac{1}{\cos^2 x} = 1 + tg^2 x \text{ und}$$

$$y'' = 2\,tg\,x\,(1 + tg^2 x) = 2\,y\,(1 + tg^2 x).$$

Folglich besitzt y'' stets das gleiche Vorzeichen wie y, weshalb auch die Tangentenkurve sowohl über als unter der Abszisse konvex verläuft.

Weitere Angaben über die Beurteilung von Funktionen siehe S. [illegible] unter Maximum- und Minimumrechnung.

Der Mittelwertsatz.

Auf S. 304 wurde die Stetigkeit und Unstetigkeit einer Funktion (Kurve) definiert. Wir sahen, daß die Tangentenlinie bei $x = \frac{\pi}{2}$ unstetig ist und von $+\infty$ auf $-\infty$ springt. Es kann nun eine Kurve f(x) stetig verlaufen, d. h. in einem bestimmten Intervall keinen Wert überspringen und ihre Tangente, d. h. $f'(x)$, das gleiche Verhalten aufweisen. Letzteres muß aber nicht immer zutreffen. Fig. 130 zeigt uns eine zwar stetige Kurve, die jedoch in P einen Knick besitzt, wodurch ihre Tangente, somit ihre Ableitung $f'(x)$, unstetig wird: sie überspringt im Punkte P plötzlich eine Anzahl von Werten.

Fig. 130

Wir wollen bei unseren neueren Betrachtungen eine Funktion

$$\eta = f(\xi)$$

annehmen, die zwischen zwei festen Punkten $f(a) = 0$ und $f(x) = 0$ stetig ist und deren Tangente gleichfalls — innerhalb des gleichen Intervalles — stetig ist.

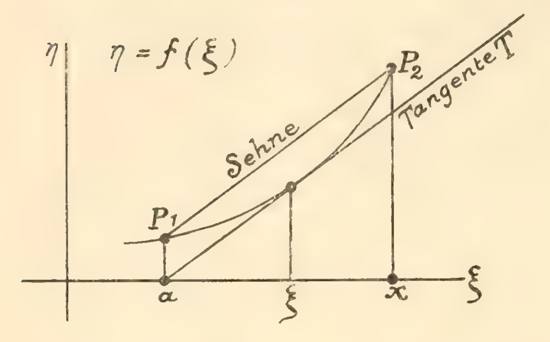
Fig. 131.

Tangente in $f(\xi)$.

Die Ableitung dieser Funktion ist $f'(\xi)$. Wenn die oben gemachten Bedingungen erfüllt werden, so muß $f'(\xi)$ zwischen $f(a) = 0$ und $f(x) = 0$ mindestens einmal verschwinden, d. h. 0 werden, oder, mit anderen Worten, die Tangente muß an irgend einer Stelle mit der ξ-Achse parallel, d. h. horizontal werden. $f'(\xi)$ besitzt zwischen a und x notwendigerweise eine — mindestens eine — Wurzel.

Verallgemeinern wir diesen Satz und betrachten wir den Fall, in welchem die Kurve und ihre Tangente irgendwo in der Koordinatenebene stetig verlaufen (Fig. 132); es muß in diesem Falle zwischen f(a) und f(x) (zwei feste Punkte!) einen Wert f(ξ) geben, bei welchem die Tangente mit der Sehne $\overline{P_1 P_2}$ parallel ist:

Fig. 132.



$$\overline{P_1 P_2} \parallel T.$$

Da die Sehne ausgedrückt werden kann durch den Differenzenquotienten (s. S. 258), so muß bei Parallelität:

$$\underset{\text{(Sehne)}}{\frac{f(x) - f(a)}{x - a}} = \underset{\text{(Tangente)}}{f'(\xi)},$$

wo ξ zwischen a und x liegt.

Wir können nämlich ohne weiteres folgende Funktion von ξ konstruieren:

$$g(\xi) = f(\xi)(x - a) + f(x)(a - \xi) + f(a)(\xi - x).$$

Nimmt in dieser Funktion ξ den Wert a an, so ist

$$g(a) = 0.$$

Nimmt ξ den Wert x an, so ist

$$g(x) = 0.$$

Es gibt somit zwei Punkte, wo die Funktion verschwindet. Dann aber muß nach dem oben Gesagten die Ableitung $g'(\xi)$ an einer Stelle verschwinden, so daß also

$$g'(\xi) = 0.$$

Bilden wir die Ableitung von g(ξ). Diese ist:

$$g'(\xi) = f'(\xi)(x - a) - f(x) + f(a)$$

(x und a sind nach unserer Annahme konstante, feste Werte!) Folglich ist, wenn $g'(\xi) = 0$,

$$f'(\xi)(x - a) = f(x) - f(a), \text{ oder}$$

$$f'(\xi) = \frac{f(x) - f(a)}{x - a}, \text{ wo } \xi \text{ zwischen a und x liegt,}$$

womit unser Satz, den man Mittelwertsatz nennt, bewiesen ist.

2. Der Taylorsche Satz und die unendlichen Reihen.

Jede endliche Größe läßt sich in Form einer Reihe darstellen. Nehmen wir beispielsweise die Zahl 2; wir dürfen folgende Reihe bilden:

$$2 = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \frac{1}{16} + \frac{1}{32} + \ldots\ldots$$

oder den periodischen Dezimalbruch $^1/_3$:

$$^1/_3 = \frac{0}{1} + \frac{3}{10} + \frac{3}{100} + \frac{3}{1000} + \frac{3}{10000} \ldots$$

Diese Reihen besitzen eine endliche Summe, nämlich 2 bzw. $^1/_3$. Nicht alle Reihen dieser Art besitzen endliche Summen, z. B. die Reihe

$$1 + 2 + 3 + 4 + 5 + \ldots\ldots \text{ in inf.}$$

besitzt eine unendliche Summe.

Man nennt eine Reihe, deren Glieder eine endliche Summe ergeben eine konvergente Reihe; wächst die Summe über alle Grenzen, d. h. ist sie unendlich groß, so heißt die Reihe divergent. Hierbei ist immer die Summe der n ersten Glieder zu verstehen, wo n eine positive ganze Zahl bedeutet. Wenn n unendlich, d. h. unbegrenzt groß wird, so haben wir eine unendliche Reihe vor uns.

Für unsere Zwecke sind ausschließlich solche Reihen von Bedeutung, die bei unbegrenzt wachsendem n, d. h. bei ∞ großer Gliederzahl eine endliche Summe aller Glieder darstellen, somit konvergent sind. Diese Reihen eignen sich für die annähernde Berechnung von Größen, die sich durch sie darstellen lassen, ausgezeichnet. Wir müssen im gegebenen Falle vorher stets entscheiden, ob sich die aufgestellte Reihe der von uns gewünschten Größe wirklich mehr und mehr annähert, ferner muß man sich über den Fehler vergewissern, den man begeht, wenn man die Reihe bei einem bestimmten Gliede abbricht. Wir wollen z. B. die Reihe beim n-ten Gliede abbrechen; die Summe der n ersten Glieder bezeichnen wir mit Sn; die Summe, welcher die Reihe zustrebt, wenn n über alle Grenzen wächst, sei S. In diesem Falle, wo daher

$$\lim_{n = \infty} Sn = S$$

ist, wird der von uns begangene Fehler die Differenz

$$S - Sn$$

betragen. Nähert sich die Differenz der Grenze Null, ist

$$\lim_{n = \infty} (S - Sn) = 0,$$

so ist die notwendige und hinreichende Bedingung für die Konvergenz gegen Null vorhanden.

Die geometrische Reihe.

Die Formel für die geometrische Reihe ist

$$1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \ldots\ldots \text{ in inf.}$$

Die Summe einer solchen Reihe ist

$$Sn = \frac{1 - x^n}{1 - x} = \frac{1}{1 - x} - \frac{x^n}{1 - x}.$$

Liegt x zwischen + 1 und — 1, stellt es somit einen **echten Bruch** vor, so wird x^n bei unendlichem n gegen Null konvergieren, mit ihm aber auch $\frac{x^n}{1-x}$. Also ist

$$S - Sn = \frac{x^n}{1 - x} = 0 \text{ und } S = 1 + x + x^2 + x^3 + \ldots\ldots \text{ in inf.} = \frac{1}{1 - x}.$$

Ist $x = \frac{1}{2}$, so ist die Summe $S = 2$; ist $x = \frac{1}{3}$, so ist $S = \frac{3}{2}$ usw.

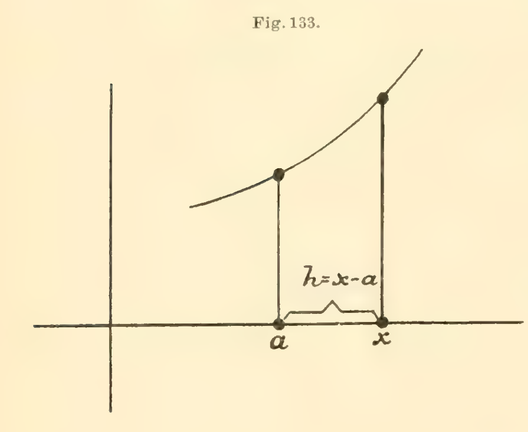
Ist x kein echter Bruch, so wird die Reihe divergent werden.

Der *Taylor*sche Satz.

Es sei eine ganze, rationale Funktion $(n - 1)^{ten}$ Grades (aus äußerlichen Gründen!) gegeben:

$$f(x) = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 + \ldots\ldots + A_{n-1} x^{n-1}.$$

Fig. 133.



Wir wollen den Versuch machen, die Koeffizienten

$$A_0 \ldots\ldots A_{n-1}$$

zu berechnen. Aus praktischen Gründen wollen wir statt der Veränderlichen x den Wert

$$x = a + \overbrace{(x - a)}^{h}$$

einführen, wo a eine Konstante ist, und die ganze rationale Funktion als eine solche von $(x - a) = h$ entwickeln. In diesem Falle erhalten wir neue Koeffizienten und wir haben:

$$f(x) = C_0 + C_1 (x - a) + C_2 (x - a)^2 + C_3 (x - a)^3 + \ldots\ldots + C_{n-1} (x - a)^{n-1}.$$

Den Wert des Koeffizienten C_0 kann ich sogleich berechnen, wenn ich prüfe, welchen Wert diese Funktion für $x = a$ annehmen wird. Ich suche also f(a);

$$f(a) = C_0 + 0 + 0 + \ldots\ldots \text{ Also ist}$$

$$C_0 = f(a).$$

Nun bilden wir die erste Ableitung von f(x), nämlich f'(x):

$$f'(x) = 1 \, . \, C_1 + 2\, C_2 (x - a) + 3\, C_3 (x - a)^2 + \ldots + (n - 1)\, C_{n-1} (x - a)^{n-2}.$$

Wir setzen wieder $x = a$ ein. Dann ist

$$f'(a) = C_1;$$

der Wert des zweiten Koeffizienten ist also ermittelt.

Wir bilden $f''(x)$:

$$f''(x) = 1.2.C_2 + 2.3.C_3(x-a) + 3.4.(x-a)^2 + \ldots\ldots$$

$f''(a) = 1.2.C_2$; also ist

$$C_2 = \frac{f''(a)}{1.2} = \frac{f''(a)}{2!}.$$

Weiterhin wird

$$f'''(a) = 1.2.3.C_3, \text{ oder}$$

$$C_3 = \frac{f'''(a)}{1.2.3} = \frac{f'''(a)}{3!} \text{ und schließlich}$$

$$C_{n-1} = \frac{\overset{(n-1)}{f(a)}}{1.2.3.4\ldots\ldots(n-1)} = \frac{\overset{(n-1)}{f(a)}}{(n-1)!}.$$

Setzen wir jetzt die so mit Hilfe der höheren Ableitungen berechneten Koeffizienten ein, so erhalten wir

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \ldots + \frac{\overset{(n-1)}{f(a)}}{(n-1)!}(x-a)^{n-1}. \quad 1)$$

Die so gewonnene Reihe ist die *Taylor*sche Reihe für eine ganze rationale Funktion $(n-1)^{ten}$ Grades.

Wir wollen jetzt weiter gehen und den Versuch machen, eine beliebige Funktion von x, z. B. sin x, oder e^x usw. in Form einer algebraischen Funktion auszudrücken.

Wir sagen allgemein:

$$f(x) = C_0 + C_1(x-a) + C_2(x-a)^2 + \ldots\ldots C_{n-1}(x-a)^{n-1} + \ldots\ldots$$

Wenn wir in der Lage sind, den Koeffizienten $C_0 \ldots\ldots C_{n-1}$ solche Werte zu geben, daß durch sie f(x) vollkommen bestimmt wird, dann ist f(x) eine ganze rationale Funktion $(n-1)^{ten}$ Grades.

Dann ist nach 1)

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \ldots + \frac{\overset{(n-1)}{f(a)}}{(n-1)!}(x-a)^{n-1}.$$

Dies wird aber allgemein nicht der Fall sein; der Wert f(x) wird um so mehr angenähert, je größer die positive ganze Zahl n ist, d. h. je später die Reihe abgebrochen wird, allein bei noch so großem n wird noch

immer eine Differenz R zwischen der linken und rechten Seite übrig bleiben. Erst wenn n unendlich groß ist, wird R = 0, da

$$\lim_{n=\infty} R = 0.$$

Die Differenz R ist somit ganz und gar abhängig von der gegebenen Funktion f(x); bei einer und derselben Funktion wieder von den Größen a, x und n. Wir wollen dieses Restglied

$$R = \frac{S}{n!}(x-a)^n$$

setzen. Dann ist

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \ldots + $$
$$+ \frac{\overset{(n-1)}{f}(a)}{(n-1)!}(x-a)^{n-1} + \frac{S}{n!}(x-a)^n$$

oder

$$f(x) - f(a) - \frac{f'(a)}{1}(x-a) - \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 - \ldots -$$
$$- \frac{\overset{(n-1)}{f}(a)}{(n-1)!}(x-a)^{n-1} - \frac{S}{n!}(x-a)^n = 0 \quad \ldots\ldots \quad 2)$$

Die linke Seite dieser Gleichung nennen wir g(a). Es ist

$$g(a) = 0.$$

Setzen wir in derselben Gleichung (2) statt a den Wert ξ ein, dann erhalten wir die Funktion $g(\xi)$ und

$$g(\xi) = f(x) - f(\xi) - \frac{f'(\xi)}{1}(x-\xi) -$$
$$- \frac{f''(\xi)}{2!}(x-\xi)^2 - \ldots -$$
$$- \frac{\overset{(n-1)}{f}(\xi)}{(n-1)!}(x-\xi)^{n-1} - \frac{(x-\xi)^n}{n!}.$$

Fig. 134.

ξ liegt zwischen α und x, innerhalb welchen Intervalles die Funktion stetig ist.

Setzen wir endlich in der Funktion g(a) statt a den Wert x ein (s. Fig. 134), so erhalten wir, da sich alles gliedweise aufhebt:

$$g(x) = 0.$$

Wir haben somit eine Funktion $g(\xi)$, die für $\xi = a$ und $\xi = x$ verschwindet. Infolgedessen muß nach dem auf S. 335 Gesagten die Ableitung $g'(\xi)$ dieser Funktion einmal zwischen g(a) und g(x) verschwinden. Bilden wir $g'(\xi)$ nach ξ!

$$
\left.\begin{array}{l}
g(\xi)' = -f'(\xi) + f'(\xi) \\
\quad -\frac{f''(\xi)}{1}(x-\xi) + \frac{f''(\xi)}{1}(x-\xi) \\
\quad -\frac{f'''(\xi)}{2!}(x-\xi)^2 + \frac{f'''(\xi)}{2!}(x-\xi)^2 \\
\quad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \\
\quad -\frac{\overset{(n-1)}{f}(\xi)}{(n-1)!}(x-\xi)^{n-2} + \frac{\overset{(n-1)}{f}(\xi)}{(n-1)!}(x-\xi)^{n-2}
\end{array}\right\} \text{heben sich alle gliedweise.}
$$

$$
\quad -\frac{\overset{n}{f}(\xi)}{(n-1)!}(x-\xi)^{n-1} + \frac{(x-\xi)^{n-1}}{(n-1)!}S.
$$

(**Bemerkung**: Die Differenzierung der Glieder $\frac{f'(\xi)}{1}(x-\xi)$ erfolgt nach der Produktenformel). Wir erhalten am Schluß:

$$g'(\xi) = -\frac{f^n(\xi)}{(n-1)!}(x-\xi)^{n-1} + \frac{(x-\xi)^{n-1}}{(n-1)!}S.$$

oder

$$g'(\xi) = \frac{(x-\xi)^{n-1}}{(n-1)!}\left(S - \overset{(n)}{f}(\xi)\right).$$

Setzen wir diese Ableitung = Null, so erhalten wir für

$$S = \overset{(n)}{f}(\xi),$$

wo ξ zwischen a und x liegen muß. Dann geht unsere Reihe über in

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \ldots\ldots +$$

$$+ \frac{\overset{(n-1)}{f}(a)}{(n-1)!}(x-a)^{n-1} + R \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 3)$$

$$\text{wo } R = \frac{(x-a)^n}{n!}\cdot\overset{(n)}{f}(\xi) \quad (\xi \text{ zwischen a und x}).$$

Wir können somit durch geeignete Wahl von n das Restglied berechnen.

Die Reihe von *Mac Laurin*.

Setzen wir in 3) $a = 0$: so haben wir einen Spezialfall der *Taylor*schen Reihe, nämlich die — geschichtlich ältere — Reihe von *Mac Laurin*. Dann ist

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1}x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \ldots + \frac{\overset{(n-1)}{f}(0)}{(n-1)!}x^{n-1} + R \quad \ldots \quad 4)$$

$$\text{wo } R = \frac{x^n}{n!}\cdot\overset{n}{f}(\xi), \text{ wo } \xi \text{ zwischen 0 und x liegt.}$$

Die Exponentialreihe.

Es sei $f(x) = e^x$ gegeben, mit der Aufgabe, die Funktion als eine algebraische Funktion von x zu entwickeln. Wir benützen hierzu Gleichung 4).

Da $f(x) = f'(x) = f''(x) \ldots\ldots = e^x$ ist, erhalten wir

$$f(x) = e^x = 1 + \frac{x}{1} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots\ldots + \frac{x^{(n-1)}}{(n-1)!} + R,$$

$$\text{wo } R = \frac{x^n}{n!} e^\xi \ (\xi \text{ ist zwischen 0 und } x).$$

Dieses Restglied können wir auch wie folgt darstellen:

$$R = \frac{x}{1} \cdot \frac{x}{2} \cdot \frac{x}{3} \ldots\ldots \frac{x}{n} e^\xi.$$

Es ist klar, daß durch diese fortwährende Multiplikation mit sehr kleinen Brüchen e^ξ unendlich klein und damit auch R verschwindend wird. Wir lassen demnach R fort und erhalten

$$f(x) = 1 + \frac{x}{1} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots\ldots \text{ in inf.}$$

Diese, nach Potenzen von x entwickelte Reihe ist somit konvergent und zwar für jeden Wert von x zwischen $+\infty$ und $-\infty$. Mit Hilfe dieser Reihe sind wir in der bequemen Lage, jeden Wert von e^x durch Annäherung zu ermitteln; für $x = 1$ erhalten wir e, die Basis der natürlichen Logarithmen. Es ist

$$e = 1 + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{6} + \frac{1}{24} + \frac{1}{120} + \frac{1}{720} + \ldots\ldots$$

Die Sinusreihe.

Ist die gegebene Funktion $f(x) = \sin x$, so läßt sich für sie gleichfalls Formel 4), die *Mac Laurin*sche Reihe, in Anwendung bringen. Es ist

$$\begin{aligned} f(x) &= \sin x \\ f'(x) &= \cos x \\ f''(x) &= -\sin x \\ f'''(x) &= -\cos x \\ f^4(x) &= \sin x \\ &\text{usw.} \end{aligned}$$

Dann ist

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \ldots\ldots \pm \frac{x^{2n-1}}{(2n-1)!} + R,$$

$$\text{wo } R = \frac{x^{2n}}{(2n)!} \cdot \overset{2n}{f}(\xi).$$

Lassen wir das Restglied wieder fort, so erhalten wir auch diese Funktion in Form einer Reihe und wir haben:

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \frac{x^9}{9!} - \ldots \text{ in inf.}$$

Auch diese Reihe ist konvergent.

Die Cosinusreihe.

Sie lautet:

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \ldots \text{ in inf.}$$

Diese beiden Reihen werden benützt, um die Tabellen für die Werte von $\sin x$ und $\cos x$ herzustellen. In Ermanglung solcher können wir uns der oben entwickelten Reihen bedienen, wobei es genügt, wenn wir die ersten 4 Glieder benützen, da die Reihen sehr stark konvergieren.

Es ist z. B.

$$\sin 1 = 1 - \frac{1}{3!} + \frac{1}{5!} - \frac{1}{7!} = 0{\cdot}8415$$

$$\cos 1 = 1 - \frac{1}{2!} + \frac{1}{4!} - \frac{1}{6!} = 0{\cdot}5403.$$

Die Binomialreihe.

Die Binomialreihe wird so erhalten, daß wir die Funktion

$$f(x) = (1 + x)^k$$

nach der Gleichung 4) entwickeln. Ist $k = -1$ bis $+1$, dann und nur dann nähert sich das Restglied der Grenze 0: die Reihe konvergiert. Wir finden für

$$f'(x) = k(1 + x)^{k-1}$$

$$f''(x) = k(k - 1)(1 + x)^{k-2}$$

usw.

Daher ist

$$f(x) = (1 + x)^k = 1 + \binom{k}{1} x + \binom{k}{2} x^2 + \binom{k}{3} x^3 \ldots \text{ in inf.}$$

Ist dagegen k eine positive ganze Zahl, so wird sich $f(x)$ als ganze rationale Funktion darstellen lassen und die Reihe ist nicht unendlich. Es sei beispielsweise $x = 4$, $k = 3$. Dann ist

$$(1 + 4)^3 = 1 + \frac{3}{1} 4 + \frac{3 \cdot 2}{1 \cdot 2} 4^2 + \frac{3 \cdot 2 \cdot 1}{1 \cdot 2 \cdot 3} 4^3 + \frac{3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 0}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} 4^4$$

$$= 1 + 12 + 48 + 64 + 0$$

$$= 125$$

Ein Spezialfall der unendlichen Reihe ist, wenn $k=\frac{1}{2}$. Es ist

$$f(x)=\sqrt{1+x}=(1+x)^{\frac{1}{2}}. \text{ Dann ist}$$

$$f(x)=\sqrt{1+x}=1+\frac{1}{2}x-\frac{1.1}{4.2}x^2+\frac{1.1.3}{8.2.3}x^3-\frac{1.1.3.5}{16.2.3.4}x^4\ldots\ldots\ldots$$

Ein anderer Spezialfall für die unendliche, d. h. konvergierende Reihe stellt sich ein, wenn $k=-\frac{1}{2}$.

Dann wird $f(x)=\frac{1}{\sqrt{1+x}}$ sein.

Entwickelt ist

$$\frac{1}{\sqrt{1+x}}=1+\frac{-\frac{1}{2}}{1}x+\frac{-\frac{1}{2}\cdot-\frac{3}{2}}{1.2}x^2+\frac{-\frac{1}{2}\cdot-\frac{3}{2}\cdot-\frac{5}{2}}{1.2.3}x^3+\ldots\ldots,$$

oder

$$\frac{1}{\sqrt{1+x}}=1-\frac{1}{2}x+\frac{1.3}{2.4}x^2-\frac{1.3.5}{2.4.6}x^3+\frac{1.3.5.7}{2.4.6.8}x^4\ldots.$$

Für $f(x)=\frac{1}{\sqrt{1-x}}$ erhalten wir

$$\frac{1}{\sqrt{1-x}}=1+\frac{1}{2}x+\frac{1.3}{2.4}x^2+\frac{1.3.5}{2.4.6}x^3+\frac{1.3.5.7}{2.4.6.8}x^4+\ldots$$

Die gewöhnliche Form der Binomialreihe ist

$$(a+b)^n.$$

Es sei $b<a$; dann setzt man $\frac{b}{a}=x$ und

$$(a+b)^n=(a+ax)^n=a^n(1+x)^n.$$

Nun wird $(1+x)^n$ nach der obigen Formel entwickelt und jedes Glied der Reihe mit a^n multipliziert. Es ergibt sich auf diese Weise die allgemein bekannte Formel:

$$(a+b)^n=a^n+\binom{n}{1}a^{n-1}b+\binom{n}{2}a^{n-2}b^2+\ldots\ldots$$

Die logarithmische Reihe.

Es sei gegeben $f(x)=\ln(1+x)$, wo $x=-1$ bis $+1$. Dann ist

$$f'(x)=(1+x)^{-1}$$
$$f''(x)=-1.(1+x)^{-2}$$
$$f'''(x)=-1.-2.(1+x)^{-3}$$
$$f^{(4)}(x)=-1.-2.-3.(1+x)^{4}$$

usw.

Laut Formel 4) ist:

$$\ln(1+x) = \frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} - \ldots$$

$$\ln(1-x) = -\frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - \frac{x^5}{5} - \ldots$$

Folglich ist

$$\frac{1}{2}\left[\ln(1+x) - \ln(1-x)\right] = \frac{1}{2}\ln\frac{1+x}{1-x} = \frac{x}{1} + \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} + \frac{x^7}{7} + \ldots \text{ in inf}$$

(Das Restglied darf wiederum fortgelassen werden.)

Die so gewonnene logarithmische Reihe dient u. a. zur Berechnung der Logarithmen. Wir wollen beispielsweise ln 5 ermitteln. Also ist

$$\frac{1+x}{1-x} = 5, \text{ daher } x = \frac{2}{3}. \text{ Folglich:}$$

$$\frac{1}{2}\ln 5 = \frac{2}{3} + \frac{1}{3}\cdot\frac{8}{27} + \frac{1}{5}\cdot\frac{32}{243} + \ldots$$

$$\ln 5 = 2\left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\cdot\frac{8}{27} + \frac{1}{5}\cdot\frac{32}{243} + \ldots\right)$$

usw.

Die Umrechnung der natürlichen Logarithmen auf die künstlichen mit der Basis 10 geschieht nach folgender Gleichung:

$$\log_{10} z = \frac{\ln z}{\ln 10}. \quad \frac{1}{\ln 10} = M.$$

Es ist folglich $\log_{10} z = M \ln z$.

Dieser Modulus M beträgt 0,434 2945.

Die gegebenen Beispiele zeigen zur Genüge, daß wir imstande sind, eine Funktion in Form einer Reihe zu entwickeln, sofern diese konvergiert. Ist dies der Fall, so wird das Restglied der *Taylor*schen und *Mac Laurin*schen Reihe sehr klein und wir dürfen es vernachlässigen. Hierdurch gelangen wir zu einer unendlichen Reihe. Je nach den Anforderungen an die Genauigkeit und je nach der Stärke der Konvergenz brechen wir die Reihe beim n-ten Glied willkürlich ab und entwickeln unsere Funktion f(x) als eine ganze rationale (algebraische) Funktion. Ferner machen wir von diesen Darlegungen Gebrauch zur Ermittlung unbestimmter — scheinbar unbestimmter — Ausdrücke.

Unbestimmte Ausdrücke.

Gelegentlich der Besprechung der Sinusfunktion haben wir angenommen, daß sich die Beziehung

$$\frac{\sin z}{z}$$

bei sehr kleinen x-Werten der Grenze 1 nähert, daß somit

$$\lim_{x=0} \frac{\sin x}{x} = 1$$

ist. Diese Annahme, zu der wir vorderhand durch die bloße geometrische Anschauung gelangt sind, können wir nunmehr leicht beweisen. Wir entwickeln $\sin x$ als Reihe und wissen, daß

$$\sin x = \frac{x}{1} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots$$

Daher ist

$$\frac{\sin x}{x} = \frac{\frac{x}{1} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} \dots}{x}, \text{ oder}$$

$$\frac{\sin x}{x} = 1 - \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} - \frac{x^6}{7!} + \dots$$

Dieser Ausdruck aber zeigt unmittelbar, daß für $x = 0$ die rechte Seite 1 wird, daß also

$$\lim_{x=0} \frac{\sin x}{x} = 1.$$

Allgemeine Methode.

Es kommt sehr häufig vor, daß wir den Wert eines Quotienten mit Hilfe der gewöhnlichen Rechnungsmethoden nicht ermitteln können, weil

$$\frac{f(x)}{g(x)} \text{ für } x = a, \text{ somit also}$$

$$\frac{f(a)}{g(a)} = \frac{0}{0} \text{ wird.}$$

Z. B. $\frac{x^3 + 2x - 3}{2x^2 - 7x + 5}$ ist für $x = 1$ scheinbar unbestimmt und geht über in $\frac{0}{0}$.

Ebenso verhält sich der Quotient

$$\frac{1 - (1+x)^2}{\ln(1+x)}, \text{ ferner der oben dargetane, } \frac{\sin x}{x},$$

für $x = 0$, usw.

Wenn somit

$$\frac{f(x)}{g(x)} \text{ für } x = a, \text{ d. h.}$$

$$\frac{f(a)}{g(a)} = \frac{0}{0}$$

wird, so müssen wir die beiden Funktionen so umwandeln, daß wir zu einem bestimmbaren Ausdruck gelangen. Ein geeigneter Weg, die Funktionen umzuwandeln, liegt in der Möglichkeit, sie als Reihen zu entwickeln.

Es ist $\frac{f(a)}{g(a)} = \lim\limits_{(x-a)=0} \frac{f(x)}{g(x)}$;

$$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{f(a) + \frac{f'(a)}{1}(x-a) + \ldots\ldots}{g(a) + \frac{g'(a)}{1}(x-a) + \ldots\ldots}$$ und da $f(a) = g(a) = 0$,

ist

$$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{f'(a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a) + \ldots\ldots}{g'(a) + \frac{g''(a)}{2!}(x-a) + \ldots\ldots}$$ und

$$\lim_{(x-a)=0} \frac{f(x)}{g(x)} = \frac{f'(a)}{g'(a)}.$$ Somit ist

$$\lim \left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]_{x=a} = \frac{f'(a)}{g'(a)}.$$

In Worten ausgedrückt: Wir ersetzen Zähler und Nenner des unbestimmten Quotienten durch die ersten Ableitungen der betreffenden Funktionen und gelangen hierdurch zum wahren Wert des Quotienten.

Zu unserem Beispiel zurückkehrend, wo

$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{x^3 + 2x - 3}{2x^2 - 7x + 5}$ wird

$f'(x) = 3x^2 + 2$, $g'(x) = 4x - 7$; für $x = 1$ wird

$f'(1) = 5$ und $g'(1) = -3$

$$\lim \left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]_{x=1} = -\frac{5}{3}.$$

$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{1-(1+x)^2}{\ln(1+x)}$ für $x = 0$.

$f'(x) = -2(1+x)$; $g'(x) = \frac{1}{1+x}$;

$f'(0) = -2$; $g'(0) = 1$.

$$\lim_{x=0} \frac{f(x)}{g(x)} = -2.$$

$\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{\sin x}{x}$; $f'(x) = \cos x$; $g'(x) = 1$.

$\frac{f'(x)}{g'(x)} = \frac{\cos x}{1}$, ein Ausdruck, der für $x = 0$ in 1 übergeht.

$$\lim_{x=0} \frac{\sin x}{x} = 1.$$

Wir sind nicht in der Lage, den Ausdruck $\frac{0}{0}$ zu bestimmen, d. h. die Größe 0 durch die Größe 0 zu dividieren. Wohl aber sind wir imstande, den Quotienten zweier Funktionen, die beide zum $x = 0$ gehörigen Werte zustreben, zu ermitteln;

$$\left[\frac{\sin x}{x}\right]_{x=0} = 1$$

besagt somit, daß der Sinus des Bogenmaßes x ebenso rasch dem Werte 0 zustrebt, wie das Bogenmaß x selbst.

$$\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]_{x=1} = \frac{1}{2}.$$

bedeutet, daß $g(x)$ dem zu $x = 1$ gehörigen Werte, d. h. 0, doppelt so rasch entgegeneilt, wie $f(x)$.

Ganz ähnlich ist der Fall $\frac{\infty}{\infty}$ zu behandeln. Auch hier können wir die Rechnung nach algebraischen Methoden nicht durchführen, da $\frac{\infty}{\infty}$ sowohl 10, als auch 100000 bedeuten kann, sowie jede beliebige Größe.

$\frac{f(x)}{g(x)}$ werde also für $x = a$ $\frac{\infty}{\infty}$, d. h.: wenn x dem Wert a zustrebt, so strebt $f(x)$ und $g(x)$ dem Werte ∞ zu. Dann strebt aber $\frac{1}{f(x)}$ und $\frac{1}{g(x)}$ dem Werte 0 zu. Wir setzen

$$\frac{1}{g(x)} = \varphi(x) \text{ und } \frac{1}{f(x)} = \psi(x)$$

und führen auf diese Weise den Fall auf $\frac{0}{0}$ zurück. Denn

$$\frac{\frac{1}{\psi(x)}}{\frac{1}{\varphi(x)}} = \frac{\varphi(x)}{\psi(x)} \text{ und}$$

$$\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]_{x=a} = \lim_{x=a}\left[\frac{\varphi(x)}{\psi(x)}\right] = \left[\frac{\varphi'(x)}{\psi'(x)}\right]_{x=a}.$$

Führen wir die Differenzierung aus, so finden wir auf Grund von Formel 22, S. 320, daß

$$\varphi'(x) = -\frac{1}{[g(x)]^2} \cdot g'(x) \text{ und } \psi'(x) = -\frac{1}{[f(x)]^2} \cdot f'(x).$$

Folglich ist

$$\frac{\varphi'(x)}{\psi'(x)} = \left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]^2 \cdot \frac{g'(x)}{f'(x)}, \text{ daher}$$

$$\frac{\varphi'(x)}{\psi'(x)} = \left(\frac{\varphi'(x)}{\psi'(x)}\right)^2 \cdot \frac{g'(x)}{f'(x)}, \text{ oder}$$

$$\left[\frac{\varphi'(x)}{\psi'(x)}\right]_{x=a} = \left[\frac{f'(x)}{g'(x)}\right]_{x=a}.$$

Die Methode ist somit dieselbe, die wir im Fall $\frac{0}{0}$ angewendet haben.

Beispiele:

$$y = \frac{x+2}{x-3}, \text{ für } x = \infty;$$

$$\lim_{x=\infty} y = 1 \text{ (der Grenzwert ist unabhängig von der Größe von x)}$$

$$y = \frac{e^x}{x}, \text{ für } x = \infty:$$

$$\lim_{x=\infty} y = [e^x]_{x=\infty} = \infty.$$

Wenn nach erfolgtem Differenzieren der Ausdruck $\frac{0}{0}$ bzw. $\frac{\infty}{\infty}$ wieder erscheint, so führt man die Operation nochmals aus.

Eine weitere Unbestimmtheit ergibt die Funktion

$$y = f(x) \cdot g(x),$$

falls der Ausdruck für $x = a$ in $0 \cdot \infty$ übergeht.

Da aber

$$y = \frac{g(x)}{\frac{1}{f(x)}} = \frac{f(x)}{\frac{1}{g(x)}},$$

so haben wir diesen Fall auf $\frac{\infty}{\infty}$ bzw. $\frac{0}{0}$ zurückgeführt.

Es werde ferner

$$y = f(x) - g(x)$$

für $x = a$ $\infty - \infty$; wir setzen in diesem Falle für

$$f(x) = \frac{1}{\varphi(x)}$$

$$\text{und für } g(x) = \frac{1}{\psi(x)}.$$

Dann ist

$$y = \frac{1}{\varphi(x)} - \frac{1}{\psi(x)} = \frac{\psi(x) - \varphi(x)}{\varphi(x) \cdot \psi(x)}.$$

Dieser Bruch aber nimmt die Form $\frac{0}{0}$ an.

Beispiel:

$y = \frac{1}{x} - \frac{1}{\ln(1+x)}$; für $x = 0$ haben wir $\infty - \infty$; $y = \frac{\ln(1+x) - x}{x \cdot \ln(1+x)}$.

Dieser Bruch wird für $x = 0$: $\frac{0}{0}$; am raschesten kommen wir hier zum Ziel, wenn wir $\ln(1+x)$ als Reihe entwickeln. Dann ist

$$y = \frac{\frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} \ldots - x}{x\left(\frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} \ldots\right)} = \frac{-\frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \ldots}{x\left(\frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} + \ldots\right)}.$$

Dividieren wir Zähler und Nenner durch x^2, so erhalten wir

$$y = \frac{-\frac{1}{2} + \frac{x}{3} - \ldots}{1 - \frac{x}{2} + \ldots}$$ und folglich ist

$$\lim_{x=0} y = -\frac{1}{2}.$$

Wir kommen aber auch mit der Differenzierungsmethode zu einem Ergebnis. Wir setzen den Ausdruck $\frac{0}{0}$, d. h.

$$y = \frac{\ln(1+x) - x}{x \cdot \ln(1+x)} = \frac{u}{v};$$

dann ist

$$\frac{u'}{v'} = \frac{\frac{1}{1+x} - 1}{\frac{x}{1+x} + \ln(1+x)} = -\frac{x}{(1+x)\left(\ln(1+x)\right) + x} = \frac{m}{n}.$$

Da aber dieser Ausdruck für $x = 0$ abermals $\frac{0}{0}$, d. h. unbestimmt wird, berechnen wir $\frac{m'}{n'}$.

Es ist

$$\frac{m'}{n'} = \frac{-1}{\ln(1+x) + 2x + 2}.$$

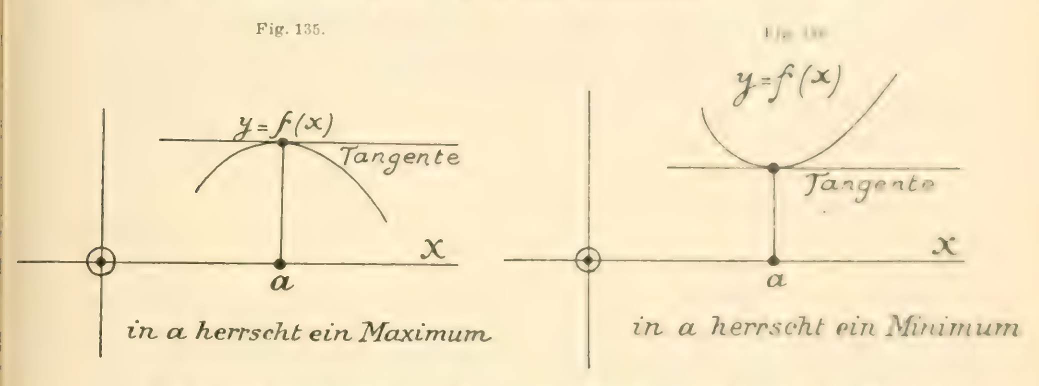
Es ist klar, daß dieser Ausdruck für $x = 0$ den Wert $-\frac{1}{2}$ annehmen wird, daß somit auch

$$\lim_{x=0} y = \lim_{x=0} \frac{u}{v} = \lim_{x=0} \frac{u'}{v'} = \lim_{x=0} \frac{m}{n} = \lim_{x=0} \frac{m'}{n'} = -\frac{1}{2}.$$

3. Maxima- und Minimarechnung.

Sub 1 dieses Kapitels haben wir die Methoden kennen gelernt, die uns die Möglichkeit geben, den Verlauf einer Funktion an Hand der Differentialrechnung beurteilen zu können, auch dann, wenn wir das Kurvenbild nicht kennen. Bei manchen naturwissenschaftlichen Betrachtungen spielt das Auftreten von Kulminationspunkten in Funktionen eine große Rolle, d. h. das Vorhandensein eines höchsten, bzw. eines tiefsten Punktes im Kurvenbild. Im ersteren Falle sprechen wir von einem Maximum, im letzteren dagegen von einem Minimum.

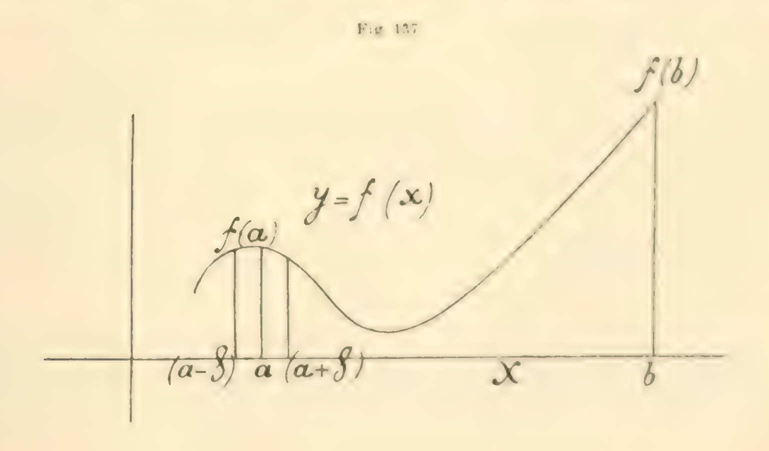
Fig. 135. Fig. 136.



Es ist uns von früher her bekannt, daß in diesen Fällen der Winkel τ der Tangente Null wird, der erste Differentialquotient der Funktion $y = f(x)$ also verschwinden muß. Dieses Verschwinden der Ableitung einer Funktion im Punkte a ist notwendig für das Auftreten eines Kulminationspunktes jedoch nicht hinreichend.

Wir wollen zunächst einmal darüber einig werden, wie wir das Maximum oder Minimum verstehen wollen. Wir wollen diese Kulminationspunkte keineswegs in einem absoluten, sondern in einem relativen Sinne verstehen. Betrachten wir einmal Fig. 137. Wir sehen, daß in a wohl ein

Fig. 137.



Maximum in bezug auf die nächste Umgebung von a auftritt, daß dieser Wert f(a) jedoch keineswegs dem absolut größten Wert entspricht, den die Funktion überhaupt annimmt, da zu b ein weit größerer Wert f(b) gehört. Wir wollen unter einem Maximum jenen größten Wert verstehen, den eine Funktion in einem bestimmten Intervalle, das wir entsprechend wählen, annimmt, und eine analoge Definition für ein Minimum voraussetzen. Wir wollen dieses Intervall in der allernächsten Umgebung von a festlegen, etwa um das Stückchen δ rechts und links von a entfernt, somit zwischen $a-\delta$ und $a+\delta$.

Nachdem wir auf diese Art eine Definition des Maximums und Minimums vorausgeschickt haben, ist es einleuchtend, daß wir ein Maximum überall da vorfinden werden, wo es möglich sein wird, ein Intervall $(a-\delta)$ bis $(a+\delta)$ so abzugrenzen, daß für jeden x-Wert in diesem Intervall $f(x)-f(a)$ negativ ist, oder

$$f(x)-f(a)<0.$$

Ist diese Differenz positiv, ist

$$f(x)-f(a)>0,$$

so werden wir im gleichen Intervalle ein Minimum haben. Das Kriterium der beiden Kulminationspunkte liegt also in der Entscheidung des Vorzeichens dieser Differenz im besagten Intervalle.

Zunächst werden wir die erste Ableitung der Funktion = Null setzen:

$$f'(x)=0.$$

Nunmehr müssen wir alle Wurzeln dieser Gleichung berechnen, denn für jede derselben wird sich ein Kulminationspunkt ergeben müssen. Es seien diese 0-Stellen $a, a_1, a_2 \ldots$ Jede einzelne derselben ist zu untersuchen, d. h. für jede derselben ist das Vorzeichen der Differenz $f(x)-f(a)$ zu ermitteln. Wir beginnen mit a und suchen $f(x)-f(a)$. Diese Differenz ergibt sich sofort aus dem *Taylor*schen Satz:

$$f(x)-f(a)=\frac{f'(a)}{1!}(x-a)+\frac{f''(\xi)}{2!}(x-a)^2,$$

wo ξ laut früheren Definitionen (S. 336) zwischen a und x liegen soll. Wir sehen, daß wir das zweite Glied auf der rechten Seite der Gleichung als Restglied der *Taylor*schen Reihe eingesetzt haben. Da gemäß unserer Voraussetzung

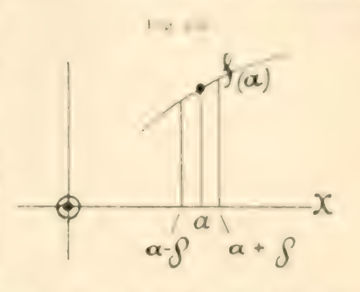
$$f'(a)=0$$

ist, so ist die Differenz

$$f(x)-f(a)=\frac{f''(\xi)}{2!}(x-a)^2.$$

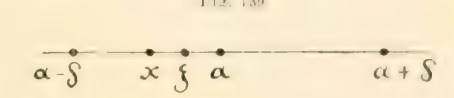
Das Vorzeichen der Differenz $f(x)-f(a)$ wird somit einzig und allein vom Vorzeichen von $f''(\xi)$ abhängig sein, da $(x-a)^2$ auf alle Fälle positiv

ist. Um das Vorzeichen von $f''(\xi)$ zu finden, genügt es, das von $f''(a)$ zu bestimmen. Denn haben wir eine beliebige Funktion $\varphi(x)$, die für stelle $x = a$ positiv ist, d. h. sich oberhalb der x-Achse befindet, so vermag man, falls die Kurve sich stetig ändert, ein Intervall $(a - \delta)$ bis $(a + \delta)$ so abzugrenzen, daß innerhalb desselben $\varphi(x)$ für alle Werte positiv ist, und sei dieses Intervall noch so klein.



Ist somit die Funktion $f''(a) > 0$, so werden wir unbedingt ein Intervall $(a - \delta)$ bei $(a + \delta)$ finden können, in welchem $f''(x)$ für jeden Wert positiv bleibt, und da sich $f''(\xi)$ laut Definition ebenfalls im gleichen Intervalle befinden muß, so genügt es, wenn wir das Vorzeichen von $f''(a)$ ermitteln (Fig. 138).

Fig. 139.



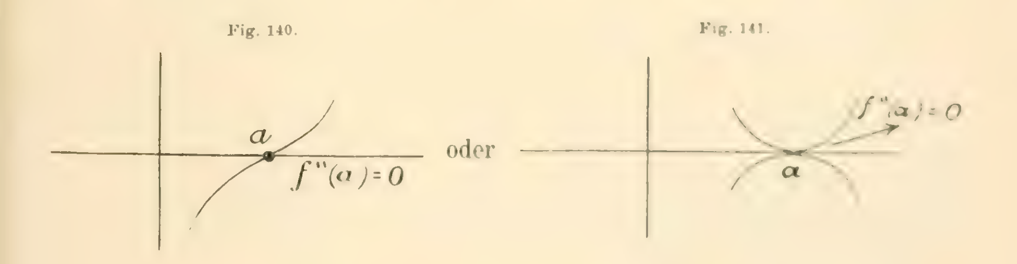
Wir haben danach ein Maximum in a, wenn $f''(a)$ negativ ist, ein Minimum, sobald $f''(a)$ positiv ist.

Ein besonderer Fall liegt dann vor, wenn

$$f''(a) = 0$$

ist. Denn die zweite Ableitung kann auch wie folgt verlaufen:

Fig. 140. Fig. 141.



Über den Verlauf der zweiten Ableitung gibt uns die dritte Rechenschaft:

$$f(x) - f(a) = \frac{f'(a)}{1!}(x - a) + \frac{f''(a)}{2!}(x - a)^2 + \frac{f'''(\xi)}{3!}(x - a)^3$$

und da $f'(a)$ und $f''(a) = 0$ sind, ist

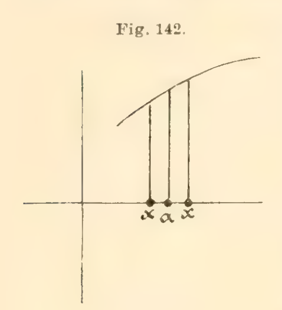
$$f(x) - f(a) = \frac{f'''(\xi)}{3!}(x - a)^3.$$

Auch hier prüfen wir statt $f'''(\xi)$ einfach $f'''(a)$ in bezug auf das Vorzeichen, denn auch hier gelten die vorhin gebrachten Überlegungen. Wenn wir uns über die Bedeutung von $(x-a)$ klar sind, so werden wir sogleich begreifen, daß, falls

$$f'''(a) \gtrless 0,$$

d. h. positiv oder negativ ist, weder ein Maximum noch ein Minimum in a herrschen kann. Fig. 142 zeigt, daß beim Übergange durch a die Differenz $(x-a)$ ihr Vorzeichen unbedingt wechselt. Folglich muß $(x-a)^3$ sowohl positiv als auch negativ sein können und dementsprechend auch $f(x)-f(a)$.

Fig. 142.



Ist ferner $f'''(a)=0$, so suchen wir die Entscheidung bei der vierten Ableitung, $f^{(4)}(a)$.

Wir gelangen auf Grund dieser Angaben zu folgendem Verfahren:

Man prüft zunächst alle jene Stellen, für welche

$$f'(x)=0$$

ist, also $a, a_1, a_2 \ldots . a_n$. Jetzt wählt man eine derselben aus (a), bildet $f''(x)$ und setzt darin a ein.

Ist

a) $f''(a)>0$: in a herrscht Minimum,
b) $f''(a)<0$: in a herrscht Maximum,
c) $f''(a)=0$: man prüft $f'''(a)$.

Ist

a) $f'''(a) \gtrless 0$: weder Maximum noch Minimum in a.
b) $f'''(a)=0$: man prüft $f^{(4)}(a)$.
usw.

Eine definitive Entscheidung bringt jene Ableitung, die zum ersten Male nicht verschwindet. Ist diese

a) eine geradzahlige, so ist Kulmination vorhanden;
b) eine ungradzahlige, so herrscht keine Kulmination in a.

Wende-(Inflexions-)Punkte.

Die zuvor erörterten Kulminationspunkte dürfen wir auch rein geometrisch formulieren: ein Maximum oder Minimum entsteht, wenn die Tangente der Kurve (in einem bestimmten Intervalle) algebraisch stetig ab-, bzw. zunimmt und einmal parallel zur x-Achse wird.

Fig. 143 zeigt, daß das Bogenmaß des Winkels τ mit wachsendem x stets kleiner und kleiner, endlich Null wird und dann, mit negativen Vorzeichen, ständig wächst. Wir erhalten etwa folgende Kurve der Tangente:

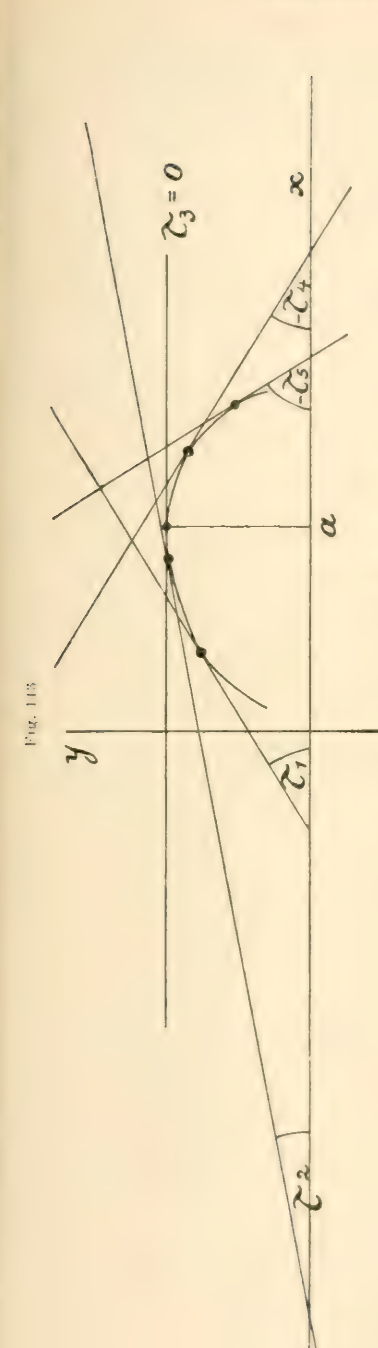
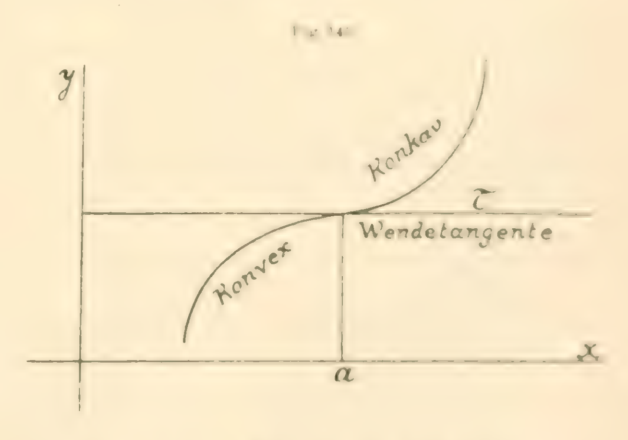


Fig. 143

Es ist klar, daß die Tangenten der neuen, stetig fallenden Kurve f'(x) im negativen Sinne stets wachsen werden, daß also f''(x) negativ sein wird, was nach unseren obigen Darlegungen ein Maximum im Punkte x = a bedeuten muß.

Für ein Minimum gelten analoge Betrachtungen im entgegengesetzten Sinne:

Ein weiterer Fall ergibt sich dann, wenn die Ableitung f'(x) ein Maximum oder Minimum besitzt, sobald also die zweite Ableitung f''(x) verschwindet. In diesem Falle wird die Funktion f(x) selbst beispielsweise folgende Gestalt besitzen:



In x = a ist ein Wende- oder Inflexionspunkt vorhanden: die konvexe Form geht in die konkave über oder umgekehrt.

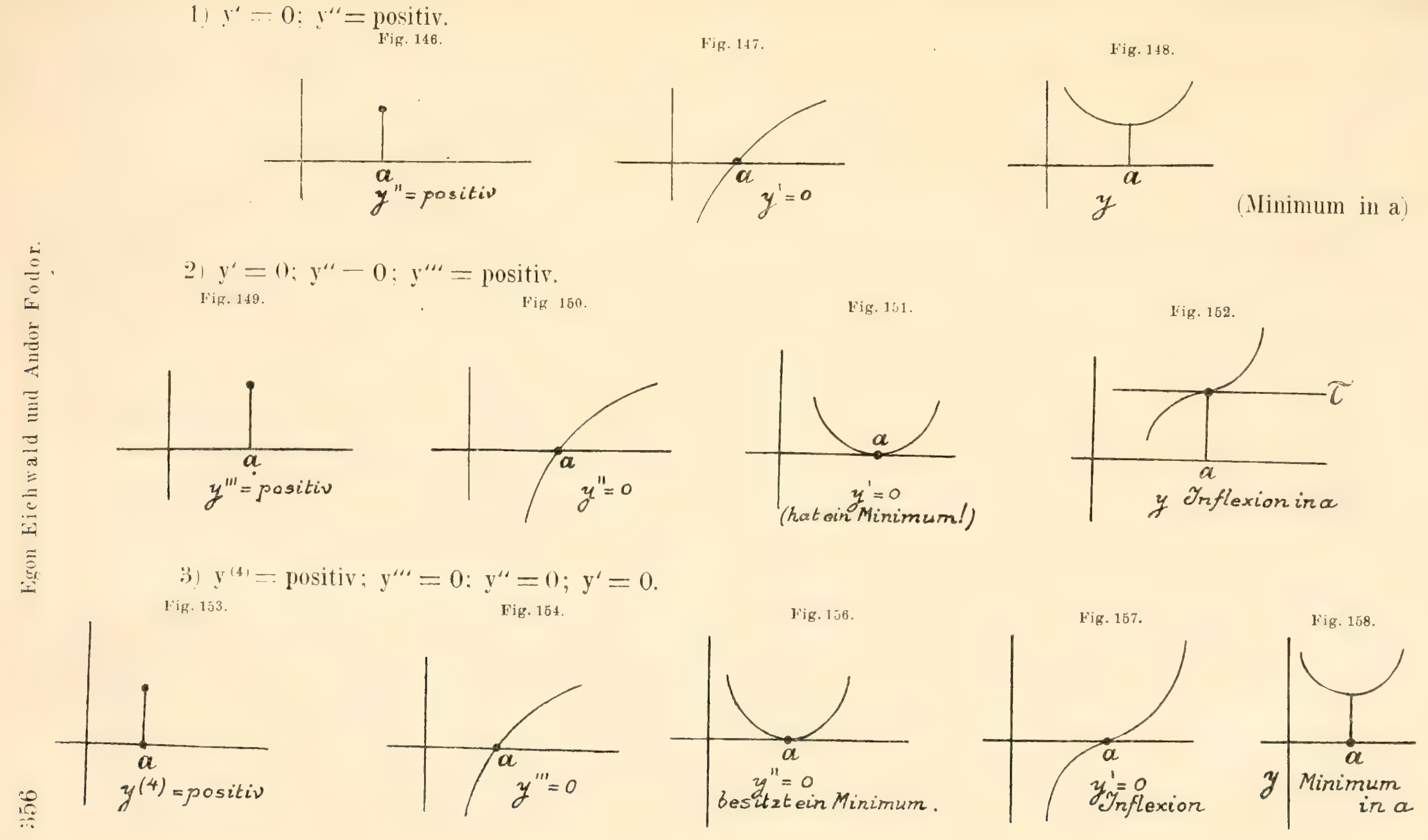


Fig. 146. Fig. 147. Fig. 148.

Fig. 149. Fig. 150. Fig. 151. Fig. 152.

Fig. 153. Fig. 154. Fig. 156. Fig. 157. Fig. 158.

Um den Wendepunkt zu finden, hat man somit die zweite Ableitung der Funktion $= 0$ zu setzen und alle jene Werte für x zu suchen, die diesen Bedingungen genügen.

Beispiele:

Aus der analytischen Geometrie

$$f(x) = 2ax - x^2;$$
$$f'(x) = 2a - 2x = 2(a - x).$$

Wir setzen die erste Ableitung $= 0$:

$$2(a - x) = 0.$$

Dann ist

$$x = a.$$

Folglich besitzt die Funktion in a einen Kulminations- (ev. Wende-) punkt. Da

$$f''(x) = -2,$$

somit negativ ist, herrscht in a ein Maximum.

Substituiert ist

$$f(a) = a^2.$$

Wir haben die Aufgabe, aus einer konstanten Summe ein Viereck zu konstruieren, das von allen möglichen Vierecken den größten Flächeninhalt besitzt.

$x + y =$ konstant; die Fläche ist das Produkt $xy = z$.

Wir setzen

$x + y = 2a$ und folglich ist $y = 2a - x$, also ist
$$f(x) = z = x(2a - x) = 2ax - x^2.$$

Das oben durchgeführte Beispiel bewies, daß $f(x)$ ein Maximum in a besitzt. Folglich erhalten wir den größten Flächeninhalt, wenn $x = y = a$. Dies ist ein Quadrat (a^2).

$$f(x) = x(a - x)^2;$$
$$f'(x) = (a - x)^2 - 2x(a - x) = (a - x)(a - 3x).$$
$$(a - x)(a - 3x) = 0$$

Die Wurzeln dieser Gleichung sind $x_1 = a$; $x_2 = \frac{a}{3}$.

$$f(a) = y_1 = 0 \text{ und } f\left(\frac{a}{3}\right) = y_2 = \frac{4a^3}{27}$$

$$f''(x) = -1(a - 3x) - 3(a - x) = 2(3x - 2a)$$

Eingesetzt:

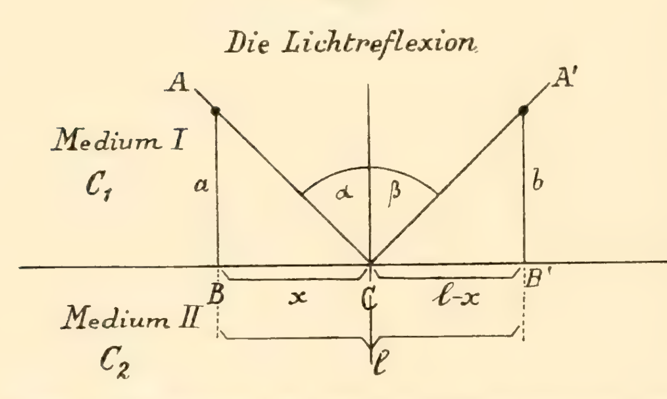
$$f''(a) = 2(3a - 2a) = 2a, \text{ positiv, d. h. Minimum in } a;$$

$$f''\left(\frac{a}{3}\right) = 2(a - 2a) = -2a, \text{ negativ, folglich Maximum in } \frac{a}{3}.$$

Die folgenden Beispiele zeigen, wie sich einige Naturgesetze mathematisch behandeln lassen, sofern eine naturwissenschaftliche Prämisse, z. B. in Gestalt einer Hypothese usw. vorliegt, die man als Basis für die mathematischen Operationen benützen kann. Es handelt sich also nicht etwa um den Beweis von Naturgesetzen, sondern lediglich um bestimmte mathematisch ableitbare Konsequenzen, die man ausgehend von der Naturhypothese ziehen kann. Wir wählen zwei Beispiele aus der Optik, u. zw. die Lichtreflexion und die Lichtbrechung und unsere naturwissenschaftliche Voraussetzung ist die, daß das Licht, der Strahl, bei seiner Fortpflanzung in einem bestimmten Medium von einem Punkt zum andern stets den kürzesten Weg, bzw. die kürzeste Zeit, wählen wird. Wir dürfen somit mit der Möglichkeit rechnen, eine Minimumbedingung aufstellen zu können.

a) Die Lichtreflexion.

Fig. 159.



Die Lichtgeschwindigkeit im Medium I besitze die Größe C_1; im Medium II: C_2. Der von A ausgehende Strahl gelangt nach C und wird dort reflektiert. Hiedurch ergeben sich die beiden Winkel α und β. Wir stellen uns folgende Frage: Von welcher Art muß das Reflexionsgesetz sein, damit der Weg, den der Lichtstrahl zurücklegen muß, um nach A' zu gelangen, der kürzeste sei?

Dieser Weg $s = AC + A'C = \sqrt{a^2 + x^2} + \sqrt{b^2 + (l - x)^2}$.

Wir haben hier den Weg s als Funktion von x und fragen nach dem Minimum dieser Funktion. Die Ableitung ist

$$\frac{ds}{dx} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2x}{\sqrt{a^2 + x^2}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{2(l-x)}{\sqrt{b^2 + (l-x)^2}} \quad \text{oder}$$

$$\frac{ds}{dx} = \frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} - \frac{(l-x)}{\sqrt{b^2 + (l-x)^2}}$$

Wir setzen $\frac{ds}{dx} = 0$;

$$\frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} = \frac{(l-x)}{\sqrt{b^2 + (l-x)^2}}$$

Diese Gleichung, geometrisch interpretiert, besagt:

$$\frac{BC}{AC} = \frac{B'C}{A'C} \text{ oder } \sin \alpha = \sin \beta.$$

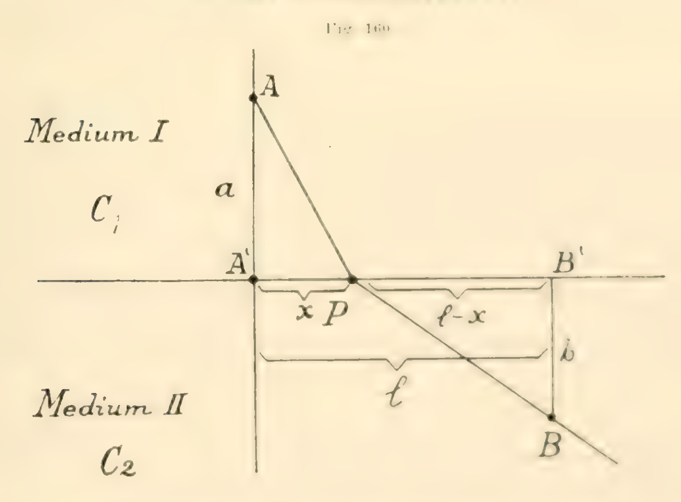
Folglich ist notwendigerweise

$$\alpha = \beta.$$

In Worten ausgedrückt: Wenn unsere Voraussetzung richtig ist und der Lichtstrahl stets den kürzesten Weg einschlägt, um sich in einem bestimmten Medium fortzubewegen, dann wird der unter dem Winkel α einfallende Strahl unter dem gleichen Winkel reflektiert.

b) Das Brechungsgesetz.

Fig. 160.



Der Weg AP wird in der Zeit t_1 zurückgelegt. Da im Medium I die Geschwindigkeit c_1 beträgt, so ist

$$AP = s_1 = c_1 t_1.$$

Analog ist

$$BP = s_2 = c_2 t_2.$$

Die Gesamtzeit zur Hinterlegung der Strecke $AP + PB = s_1 + s_2$ wird

$$T = t_1 + t_2 = \frac{s_1}{c_1} + \frac{s_2}{c_2}$$

sein. Diese Zeit T muß ein Minimum besitzen, soll das Licht von A nach B in der kürzesten Zeit gelangen.

$$T = \frac{1}{c_1} \cdot \sqrt{a^2 + x^2} + \frac{1}{c_2} \sqrt{b^2 + (l - x)^2} \quad \text{und}$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{1}{c_1} \cdot \frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} - \frac{1}{c_2} \cdot \frac{(l - x)}{\sqrt{b^2 + (l - x)^2}}.$$

Ist $\frac{dT}{dx} = 0$, dann ist

$$\frac{1}{c_1} \cdot \frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}} = \frac{1}{c_2} \cdot \frac{(l - x)}{\sqrt{b^2 + (l - x)^2}}, \quad \text{oder (s. o.)}$$

$$\frac{\sin \alpha}{c_1} = \frac{\sin \beta}{c_2}.$$

Folglich ist

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} = n.$$

Wir finden hier also das aus der Physik wohlbekannte Brechungsgesetz.

Der isoelektrische Punkt der amphoteren Elektrolyte.

Wir betrachten einen amphoteren Elektrolyten, d. h. einen solchen, der sowohl H-Ionen als auch OH-Ionen in wässeriger Lösung abgeben kann. Er wird also sowohl Säure, als auch Base gleichzeitig sein und sowohl eine Säure- als auch eine Basendissoziationskonstante besitzen müssen. Die erstere wird mit K_a, die letztere mit K_b bezeichnet. Für die Konzentration der vorhandenen Anionen wählen wir die Bezeichnung $[A']$, für jene der Kationen $[A^\cdot]$. Der nicht dissoziierte Anteil sei x.

Die Summe

$$[A^\cdot] + [A'] + x = [A],$$

wo $[A]$ die Konzentration des urspünglichen Elektrolyten bedeutet. Nach dem Massenwirkungsgesetz gelten folgende Beziehungen:

$$K_a = \frac{[H^\cdot] \cdot [A']}{x} \quad \text{und} \quad K_b = \frac{[OH'] \cdot [A^\cdot]}{x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1 \text{ u. } 2)$$

Folglich ist

$$x = [A] \quad \frac{K_a \cdot x}{[H^\cdot]} \quad \frac{K_b \cdot x}{[OH']}$$

oder, da

$$[H^{\cdot}] \, . \, [OH'] = K_w \, ,$$

d. h. der Dissoziationskonstante des Wassers, so ist

$$x = [A] - \frac{K_a \, . \, x}{[H^{\cdot}]} - \frac{K_b \, [H^{\cdot}]}{K_w} \, . \, x.$$

Bezeichnen wir die Beziehung $\frac{x}{[A]}$, d. h. jene des nichtdissoziierten Anteils und die Gesamtkonzentration mit ζ, daß also

$$\frac{x}{[A]} = \zeta$$

wobei wir ζ Dissoziationsrest nennen wollen, so erhalten wir für

$$\zeta = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^{\cdot}]} + \frac{K_b \, . \, [H^{\cdot}]}{K_w}} \quad \ldots \quad 3)$$

Der Dissoziationsrest ist in dieser Gleichung eine eindeutige Funktion der Wasserstoffionenkonzentration $[H^{\cdot}]$; K_a, K_b und K_w sind bekannte konstante Größen.

Und nun wollen wir uns die Frage vorlegen: unter welchen Bedingungen wird der nichtdissoziierte Anteil ein Maximum erreichen, bzw. wann wird die Beziehung

$$\frac{x}{[A^{\cdot}]} = \zeta$$

einen Maximalwert erreichen? Es ist klar, daß dies dann der Fall sein wird, wenn der Nenner des Bruches in 3) ein Minimum erlangt.

Dieser Nenner werde $= u$ gesetzt; dann ist

$$u = 1 + \frac{K_a}{[H^{\cdot}]} + \frac{K_b \, . \, [H^{\cdot}]}{K_w}.$$

Die erste Ableitung lautet:

$$\frac{du}{d[H^{\cdot}]} = - \frac{K_a}{[H^{\cdot}]^2} + \frac{K_b}{K_w}.$$

Diese setzen wir $= 0$; dann ist

$$\frac{K_b}{K_w} = \frac{K_a}{[H^{\cdot}]^2},$$

folglich

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H^{\cdot}]^2}{K_w} \quad \text{und}$$

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H^{\cdot}]}{[OH']} .$$

(Da die zweite Ableitung $\frac{d^2u}{d[H^\cdot]^2} = +2 \cdot \frac{K_a}{[H^\cdot]^3}$ beträgt, somit positiv ist, ist dies eine wahre Minimumbedingung.)

Aus Gleichungen 1) u. 2) aber geht hervor, daß, sobald

$$[A^\cdot] = [A'],$$

d. h., wenn die Anionenkonzentration der Kationenkonzentration gleich ist, die Gleichung

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H^\cdot]}{[OH']}$$

gültig ist.

Wir kommen zum Schluß: Ein Minimum an Dissoziation, d. h. ein Maximum des Dissoziationsrestes ρ wird dann auftreten, wenn die Konzentration der positiv geladenen Kationen und die der negativ geladenen Anionen gleich sind. Man nennt diesen Punkt den isoelektrischen Punkt. Da

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H^\cdot]}{[OH']} = \frac{[H^\cdot]^2}{K_w},$$

ist

$$[H^\cdot]^2 = \frac{K_a}{K_b} \cdot K_w$$

und

$$[H^\cdot] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_w} = I.$$ [1]

I ist der Ausdruck für die $[H^\cdot]$ beim isoelektrischen Punkt und läßt sich aus den Konstanten Ka, Kb und Kw bequem berechnen.

V. KAPITEL.

Die Integralrechnung.

Bearbeitet von **E. Eichwald.**

Die algebraische Bedeutung des Integrals.

Es sei eine Funktion f(x) gegeben. Dann ist das Differential dieser Funktion gleich dem Differentialquotient der Funktion nach x, multipliziert mit dx. Also:

$$df(x) = \frac{df(x)}{dx} \cdot dx = f'(x) \cdot dx.$$

Aufgabe der Integralrechnung ist es nun, wenn $f'(x)dx$ bekannt ist, die dazu gehörige Funktion f(x) zu suchen, d. h. also diejenige Funktion,

---

[1]) *Michaelis,* Biochem. Zeitschr. **33**, 182 (1911).

deren Differential $f'(x)dx$ ist. Man bezeichnet diese Operation durch das sogenannte Integralzeichen $\int$, ein langgezogenes S, da wie wir sogleich sehen werden, die Integration auch als die Summierung von unendlich vielen, unendlich kleinen Größen aufgefaßt werden kann. Wenden wir das Integralzeichen auf die obige Gleichung an, so erhalten wir

$$\int df(x) = \int f'(x)dx.$$

Dies soll gleich $f(x)$ sein, so daß $\int df(x) = f(x)$ ist, mit anderen Worten Differentiation und Integration sind zwei entgegengesetzte Operationen, die sich gegenseitig aufheben, ebenso wie Addition und Subtraktion, Multiplikation und Division oder Potenzieren und Wurzelziehen. Man kann deshalb die Richtigkeit einer ausgeführten Integration dadurch prüfen, daß man den erhaltenen Ausdruck differenziert. Dann muß man das unter dem Integralzeichen stehende Differential wieder erhalten. Ist also

$$\int f'(x)dx = f(x), \text{ so ist } df(x) = f'(x) \,.\, dx.$$

Es wird gut sein, dies zunächst an einigen Beispielen zu erläutern.

Beispiele.

1. Es sei $f(x) = 4x$.
   Dann ist $df(x) = f'(x)dx = 4 \,.\, dx$.
   $4x$ ist also die Funktion, deren Differential $4 \,.\, dx$ ist;
   demnach $\int 4dx = 4x$.
2. Es sei $f(x) = 3x^4$.

Folglich

$$d\,f(x) = f'(x)\,d\,x = 12\,x^3 \,.\, d\,x, \text{ da}$$

$$\frac{d(3\,x^4)}{d\,x} = 12\,x^3.$$

Demnach ist $3\,x^4$ die Funktion, deren Differential $12\,x^3\,d\,x$ ist, d. h.

$$\int 12\,x^3\,d\,x = 3\,x^4.$$

Wenn in dem letzten Beispiel $f(x)$ statt $3\,x^4$ den Wert $3\,x^4 + C$ hat, wo C eine Konstante bedeutet, so ist das Differential ebenfalls gleich $12\,x^3$. Es ist $\frac{d(3\,x^4 + C)}{d\,x} = 12\,x^3$, da das Differential einer Konstante gleich Null ist. Infolgedessen ist auch $3\,x^4 + C$ ein Integral von $12\,x^3$. Um also das allgemeine Integral von $12\,x^3\,d\,x$ aufzuschreiben, müssen wir noch die unbekannte Konstante C hinzufügen:

$$\int 12\,x^3\,d\,x = 3\,x^4 + C.$$

Das Integral hat demnach unendlich viele Werte, aber diese unendlich vielen Werte haben nur algebraisch einen Sinn. Für ein bestimmtes naturwissenschaftliches Problem hat die „Integrationskonstante“ C, wie man sie nennt, allemal einen Wert, den man aus der Natur der be-

treffenden Aufgabe erschließen kann. Um dies klar zu machen, wählen wir ein möglichst einfaches Beispiel.

Wenn v die Geschwindigkeit eines frei fallenden Körpers ist, so erhält man $v = gt + C$, wie wir später sehen werden. Hier ist g die Beschleunigung durch die Schwerkraft der Erde, t die Zeit und C die Integrationskonstante. Solange C nicht bestimmt ist, hat v unendlich viele Werte. In Wirklichkeit kann v zur Zeit t aber nur einen Wert haben.

Man bestimmt nun die Konstante C im allgemeinen so, daß man in die Gleichung zwei zusammengehörige Werte der beiden Variablen, hier v und t, einsetzt und dann C ausrechnet. Solche zusammengehörige Werte ergeben sich meistens leicht aus den speziellen Bedingungen des Problems. Besonders aus der Kenntnis der Anfangsbedingungen. Zur Zeit $t = o$ ist in obiger Gleichung offenbar

$$v = C.$$

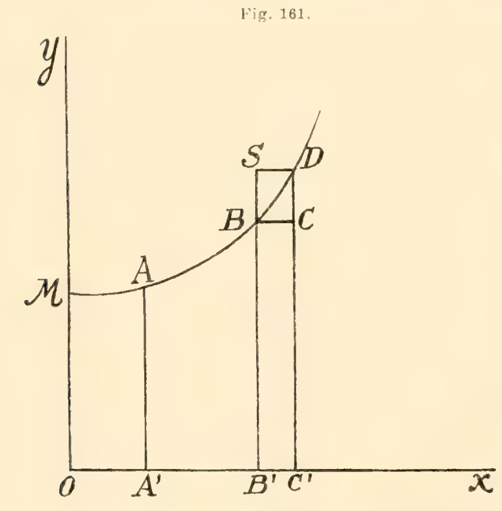
Hat also der frei fallende Körper zur Zeit 0 die Geschwindigkeit 0, so ist $C = 0$.

Also $$v = gt.$$

Bestimmte Integrale. Die geometrische Bedeutung des Integrals.

Bisher hatten wir das Integral nur als die Umkehrung des Differentials betrachtet. Bevor wir daran gehen, rechnerisch die wichtigsten Integrale zu ermitteln, wollen wir jetzt die geometrische und im Zusammenhang damit die naturwissenschaftliche Bedeutung des Integrals erörtern.

Fig. 161.



Es sei in Fig. 161 die Ordinate $y = \varphi(x)$. Ebenso wie die Ordinate, so ist auch die von der Kurve, der Abszisse und den beiden Ordinaten AA' und BB' gebildete Fläche F eine Funktion von x, da sie mit wachsendem x offenbar größer wird. F sei gleich f(x). Dann ist

$$AA'BB' = f(x) = F$$
$$AA'DC' = f(x + \Delta x) = F + \Delta F. \text{ Folglich}$$
$$BB'C'D = \Delta F = f(x + \Delta x) - f(x) = \Delta f(x).$$

Es ist nun $BCC'B' = y \,.\, \Delta x < \Delta f(x) = BDC'B'$.

Ferner $B'SDC' = y_1 \, \Delta x > \Delta f(x)$.

Also $y \, \Delta x < \Delta f(x) < y_1 \, \Delta x$.

Dividiert man diese Ungleichung durch Δx, so erhält man $y < \frac{\Delta f(x)}{\Delta x} < y_1$.

Für $\lim \Delta x = 0$, wird jetzt $y = y_1$. Also auch $\lim \left[\frac{\Delta f(x)}{\Delta x}\right]_{\Delta x = 0} = \frac{df(x)}{dx} = y$.

Mit anderen Worten, wenn man die Fläche F als Funktion $f(x)$ von x darstellt, so ergibt sich y als die Ableitung von $f(x)$ nach x:

$$y = f'(x).$$

Es ist also $f(x) = \int f'(x)\,dx = \int y\,dx$.

Ist demnach y als Funktion von x bekannt, $y = \varphi(x)$, so ergibt die Fläche F sich als das Integral von $y\,dx$: $F = \int \varphi(x)\,dx$.

Da die Anfangsabszisse OA' vorläufig willkürlich ist, so ist auch F noch nicht fest bestimmt. Dies ist die geometrische Bedeutung der Integrationskonstanten, die in obiger Gleichung noch fehlt.

$$\text{Also ist } F = \int y\,dx + C = f(x) + C.$$

Man nennt ein solches Integral ein unbestimmtes Integral. Bei einem unbestimmten Integral ist die funktionelle Abhängigkeit des gesuchten Integrals von x genau bekannt. Unbestimmt dagegen sind die Grenzen, innerhalb deren man das Integral bestimmen will. So können wir in Fig. 161 den Flächeninhalt F zwischen zwei beliebigen Abszissen bestimmen. Es sei $OA' = x_1$, $OB' = x_2$. Dann ist

$$OMBB' = \int^{x = x_2} y\,dx + C$$

$$OMAA' = \int^{x = x_1} y\,dx + C$$

Folglich

$$AA'BB' = \int^{x = x_2} y\,dx - \int^{x = x_1} y\,dx$$

Diese Differenz schreibt man $\int_{x_1}^{x_2} y\,dx$ und nennt dies das bestimmte Integral von $y\,dx$ zwischen den Grenzen $x = x_2$ und $x = x_1$. x_2 nennt man die obere, x_1 die untere Grenze. Die Konstante fällt fort infolge der Subtraktion. Für $x_2 = a$ und $x_1 = b$ ist dann $\int_b^a y\,dx = f(a) - f(b)$. Man schreibt dies auch $\Big[f(x)\Big]_b^a$.

Wir erwähnten oben schon, daß das Integralzeichen das Zeichen für eine Summe von unendlich vielen, unendlich kleinen Größen ist. In der Tat können wir in Fig. 161 den Flächeninhalt F auch berechnen als die Summe von Rechtecken, die entstehen, wenn man F durch Parallele zur y-Achse in Streifen zerlegt. BB'C'D sei ein solcher Streifen. Wir ziehen BC parallel zur x-Achse.

Dann ist $BB'C'D = y\Delta x +$ Dreieck BCD.

Die ganze Fläche setzt sich aus der Summe dieser Parallelstreifen zusammen. Also:

$$F = \Sigma y \Delta x + \text{Summe der Dreiecke.}$$

Geht man nun zur Grenze über, d. h. werden die Streifen unendlich viele, so wird die Summe der Dreiecke unendlich klein und kann vernachlässigt werden. Demnach:

$$\lim F = \lim \Sigma y . \Delta x = \Sigma y\,dx.$$

F war andrerseits $= \int y\,dx$.

Also ist $\Sigma y\,dx = \int y\,dx$, d. h. das Integral $\int y\,dx$ kann als die Summe der unendlich vielen, unendlich schmalen Streifen $y . dx$ betrachtet werden.

Selbstverständlich ist man nicht an diese geometrische Vorstellung gebunden, so sehr sie auch das Verständnis des Integrals erleichtert. Algebraisch ist $y\,dx$ eine unendlich kleine Zahl. Von diesen unendlich kleinen Zahlen bildet man eine aus unendlich vielen Gliedern bestehende Summe, und diese Summenbildung ist es eben, die man rechnerisch durch die Integration ausführt.

Die naturwissenschaftliche Bedeutung des Integrals.

Die naturwissenschaftliche Bedeutung der Integration erhellt aus folgendem:

Bei jedem naturwissenschaftlichen Problem handelt es sich darum, zwischen zwei oder mehr Variabeln eine Beziehung zu finden, z. B. $y = f(x)$. Es ist nun häufig möglich, durch theoretische Betrachtungen festzustellen, wie sich y ändert, wenn sich x um dx ändert. Mit anderen Worten, man kennt $dy = f'(x)\,dx$.

Durch Integration kann man aus dieser Gleichung y selbst als Funktion von x finden, so daß man eine Beziehung zwischen den endlichen Werten y und x erhält.

Um den Wert der Integralrechnung gegenüber den Methoden der elementaren Mathematik zu erkennen, betrachten wir folgende Fälle (s. Fig. 162).

Es sei v die Geschwindigkeit beim freien Fall zur Zeit t. g ist die Beschleunigung durch die Schwere. Dann ist die Änderung dv, die v zur Zeit t in A erfährt, proportional der Zeit dt und ebenfalls proportional g. Also $dv = g\,dt$.

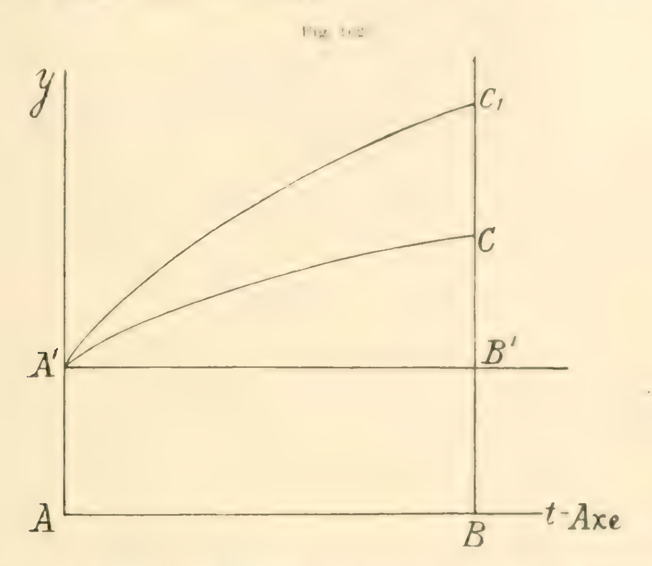
dt bezeichnet man als das Zeitelement, dv als das Geschwindigkeitselement, allgemein das Differential einer physikalischen Größe als ihr Element. So lange nun g eine konstante Zahl bleibt, wie im Fall der Schwere, ergibt sich aus der Fig. 162 $v = gt$.

t ist in der Fig. die Abszisse, g die Ordinate, während die gesuchte Funktion v durch die Fläche AA'BB' dargestellt wird.

Wenn nun aber g selbst von der Zeit t abhängig ist, d. h. sich mit ihr ändert, so wird die gesuchte Fläche v durch eine Fläche von der

Gestalt A'ABC dargestellt, deren Berechnung im allgemeinen nach den Methoden der elementaren Mathematik nicht mehr möglich ist. Der obige Ansatz $dv = g\,dt$ bleibt jedoch bestehen. Ist z. B. $g = at$, wo a eine Konstante ist, so erhält man $dv = at\,dt$.

Fig. 162.



Durch die Aufstellung dieser Gleichung ist das physikalische Problem erledigt, und es ist jetzt nur noch nötig, von den Differentialen zu endlichen Werten überzugehen. Man erhält dann

$$\int dv = v = \int at\,dt + C.$$

Durch die Lösung des Integrals wird v als Funktion von t gefunden. In dem angegebenen Beispiele wäre man noch imstande, mit elementaren Methoden eine Lösung zu finden. Nicht mehr möglich ist dies aber, wenn $g = f[t]$ kompliziertere Formen annimmt.

Einige Sätze über Integrale.

Bevor wir daran gehen, die wichtigsten Integrale zu berechnen, wollen wir vorher noch einige häufig benutzte Sätze über Integrale ableiten.

I. Satz: Bei einem bestimmten Integral dürfen die obere und die untere Grenze miteinander vertauscht werden. Das Vorzeichen des Integrals wird jedoch dadurch das entgegengesetzte.

Es ist nämlich $\int_b^a f'(x)\,dx = f(a) - f(b)$.

Dagegen $\int_a^b f'(x)\,dx = f(b) - f(a)$.

Hieraus folgt der obige Satz, nämlich $\int_b^a f'(x)\,dx = -\int_a^b f'(x)\,dx$

II. Satz: Ein bestimmtes Integral zwischen den Grenzen a und b kann dargestellt werden als die Summe zweier anderer bestimmter Integrale, deren Grenzen zwischen a und c, sowie zwischen c und b liegen. c ist dabei willkürlich gewählt.

Es ist also $\int_b^a f'(x)\,dx = \int_b^c f'(x)\,dx + \int_c^a f'(x)\,dx.$

Die Richtigkeit dieser Gleichung kann leicht bestätigt werden, indem man für die Integrale ihre Werte einsetzt.

$$\int_b^a f'(x)\,dx = f(a) - f(b).$$

$$\int_b^c f'(x)\,dx = f(c) - f(b).$$

$$\int_c^a f'(x)\,dx = f(a) - f(c).$$

Addiert man die beiden letzten Gleichungen, so erhält man

$$\int_b^c f'(x)\,dx + \int_c^a f'(x)\,dx = f(a) - f(b) = \int_b^a f'(x)\,dx.$$

Statt das Integral in zwei Teile zu zerlegen, kann man es natürlich auch in mehrere Teile zerlegen, etwa in folgender Weise:

$$\int_b^a f'(x)\,dx = \int_b^c f'(x)\,dx + \int_c^d f'(x)\,dx + \int_d^a f'(x)\,dx.$$

III. Satz: Das Integral einer mit einem konstanten Faktor multiplizierten Funktion ist gleich dem Integral der Funktion, multipliziert mit dem konstanten Faktor.

Also $\int A f'(x)\,dx = A \int f'(x)\,dx.$

Es ist $A \int f'(x)\,dx = A f(x) + C.$

Da nun $A\,df(x) = d\left[A f(x) + C)\right]$, so ergibt sich

$$A \int df(x) = A f(x) = \int d\left[A(f(x) + C)\right].$$

Kommen also unter dem Integralzeichen konstante Faktoren vor, so können diese vor das Integralzeichen genommen werden.

Berechnung von Integralen.

Wir sind jetzt imstande, eine Reihe von wichtigen Integralen zu berechnen. Zunächst wollen wir solche Integrale betrachten, die durch einfache Umkehrung von Differentialen bestimmt werden können.

Ist nämlich $dy = f'(x)dx$, so ist nach der Definition des Integrals $y = \int f'(x)\,dx.$

Beispiele:

1. $\frac{dx^2}{dx} = 2x$. Also wird $d(x^2) = 2x\,dx$ und

$$\int 2x\,dx = x^2.$$

Daraus ergibt sich $\int x\,dx = \frac{1}{2}x^2$.

2. $\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}$. Oder $dx^n = nx^{n-1}\,.\,dx$.

Hier ist $y = x^n$. Also $y = x^n = \int nx^{n-1}\,.\,dx$.

Demnach ist, indem man durch n dividiert und beachtet, daß $\int nx^{n-1}\,.\,dx = n\int x^{n-1}\,.\,dx$ ist:

$$\int x^{n-1}\,.\,dx = \frac{1}{n}x^n.$$

3. $\int x^n\,.\,dx = \frac{1}{n+1}x^{n+1} + C.$

Diese Formel gilt auch für negative, sowie gebrochene Werte von n.

4. $\int \sqrt{x}\,dx$ soll berechnet werden. Da $\sqrt{x} = x^{\frac{1}{2}}$ ist, so erhält man

$$\int x^{\frac{1}{2}}\,.\,dx = \frac{x^{\frac{1}{2}+1}}{\frac{1}{2}+1}\,. = \frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{3}{2}} = \frac{2}{3}x\sqrt{x}.$$

Um das gefundene Resultat zu bestätigen, wollen wir das Differential von $\frac{2}{3}x\sqrt{x}$ bilden.

$$d\left(\frac{2}{3}x\sqrt{x}\right) = d\left(\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}}\right) = \frac{2}{3}\,.\,\frac{3}{2}x^{\frac{1}{2}}\,.\,dx = \sqrt{x}\,dx.$$

Es ist also in der Tat

$$\int \sqrt{x}\,.\,dx = \frac{2}{3}x\sqrt{x}.$$

5. Auch einen negativen Wert von n wollen wir noch betrachten. Es soll berechnet werden

$$\int \frac{dx}{x^2} = ?\ \text{Da}\ \frac{1}{x^2} = x^{-2}\ \text{ist, so ist}$$

$$\int \frac{dx}{x^2} = \int x^{-2}\,dx.$$

n ist also gleich -2.

Folglich $\int \frac{dx}{x^2} = \frac{1}{-2+1}x^{-2+1} = -1\,.\,x^{-1} = -\frac{1}{x}$.

In der Tat ist $d\left(-\frac{1}{x}\right) = -d\left(\frac{1}{x}\right) = -d(x^{-1}) = +x^{-2}dx = \frac{dx}{x^2}$.

6. $\int \left[f'(x)\,dx + g'(x)\,dx\right] = \int f'(x)\,dx + \int g'(x)\,dx.$

Es ist nämlich

$$f'(x)\,dx + g'(x)\,dx = d\left[f(x) + g(x) + C\right].$$

Also *a)* $\int \left[f'(x)\,dx + g'(x)\,dx\right] = f(x) + g(x) + C.$

Nun ist $\int f'(x)\,dx = f(x) + C_1$

$\int g'(x)\,dx = g(x) + C_2$

Also *b)* $\int f'(x)\,dx + \int g'(x)\,dx = f(x) + g(x) + C_1 + C_2.$

Da alle Konstanten willkürlich sind, so erhält man aus *a)* und *b)*

$$\int \left[f'(x)\,dx + g'(x)\,dx\right] = \int f'(x)\,dx + \int g'(x)\,dx,$$

in Worten: Das Integral einer Summe von Differentialen ist gleich der Summe der Integrale der einzelnen Differentiale.

Wir sind jetzt bereits in der Lage, die Integrale aller ganzen rationalen Funktionen zu bilden, aller solchen Funktionen also, die durch die drei ersten Grundoperationen gebildet werden.

7. $\int (ax^m + bx^n - cx^2)\,dx.$

Es ergibt sich

$$\int (ax^m + bx^n - cx^2)\,dx = \int ax^m\,dx + \int bx^n\,.\,dx - \int cx^2 dx =$$
$$\frac{a}{m+1}x^{m+1} + \frac{b}{n+1}x^{n+1} - \frac{c}{3}x^3.$$

8. Es soll $\int \frac{dx}{x}$ gebildet werden.

Wendet man Formel 3 an, so erhält man:

$$\int \frac{dx}{x} = \int x^{-1}\,dx = \frac{1}{(-1+1)}x^{-1+1} + C = \frac{x^0}{0} + C = \frac{1}{0} + C.$$

Dies Integral ist weiterhin $= \infty + C$. Da man für C den Wert $-\infty$ einsetzen kann, so erhält man $\int \frac{dx}{x} = +\infty - \infty$, d. h. ein unbestimmter Ausdruck, den man erst näher ermitteln muß. Man kann dies auf folgende Art erreichen:

In Formel 3 setzt man statt C den Wert $-\frac{1}{n+1} + C^1$. Dann wird

$$\int x^n\,dx = \frac{1}{n+1}x^{n+1} + C' - \frac{1}{n+1}$$
$$= \frac{x^{n+1} - 1}{n+1} + C'.$$

Setzt man jetzt $n = -1$, so wird $\frac{x^{n+1} - 1}{n+1} + C' = \frac{x^0 - 1}{-1+1} + C'.$

$$= \frac{0}{0} + C'.$$

Hier läßt sich der unbestimmte Ausdruck $\frac{x^{n+1}-1}{n+1}$ für lim n = − 1 nach den auf S. 345 abgeleiteten Regeln berechnen, wobei zu beachten ist, daß die Variable n und nicht etwa x ist.

Das Differential des Zählers nach n lautet:

$d(x^{n+1}-1) = x^{n+1} . \ln x . dn$ (vgl. S. 342). Das Differential des Nenners:

$$d(n+1) = 1 . dn.$$

Also ist

$$\lim_{n=-1} \frac{x^{n+1}-1}{n+1} = \lim_{n=-1} \frac{x^{n+1} . \ln x}{1} = \frac{x^0 . \ln x}{1} = \ln x.$$

Es folgt demnach

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + C.$$

In der Tat ist $d \ln x = \frac{dx}{x}$.

Wir sehen also, daß Formel 3 auch für den Fall, daß n = − 1 ist, gültig ist, aber infolge der Unbestimmtheit des zunächst entstehenden Ausdrucks einer Umgestaltung in der angegebenen Weise bedarf.

9. Bisher haben wir nur solche Differentiale integriert, in denen die Variable x als Faktor auftrat. Jetzt wollen wir das Differential $e^x dx$ und $a^x dx$ integrieren, in dem x als Exponent auftritt.

Es ist $d(e^x) = e^x dx$.

Hier ist e die Basis der natürlichen Logarithmen.

Ferner ist $d(a^x) = a^x . \ln a . dx$.

Aus diesen beiden Gleichungen folgt sofort:

$$\int e^x dx = e^x + C$$

$$\int a^x . \ln a . dx = a^x + C \quad \text{und}$$

$$\int a^x . dx = \frac{a^x}{\ln a} + C.$$

10. *a)* $d \sin x = \cos x . dx$.

Folglich $\int \cos x . dx = \sin x + C$.

b) $d \cos x = - \sin x . dx$.

Folglich $\int \sin x \, dx = - \cos x + C$.

Es war ferner

11. $d(\operatorname{tg} x) = \frac{dx}{\cos^2 x}$.

Also $\int \frac{dx}{\cos^2 x} = \operatorname{tg} x + C$.

b) $d(\operatorname{cotg} x) = - \frac{dx}{\sin^2 x}$.

Also $\int \frac{dx}{\sin^2 x} = -\cot g\, x$.

12. Schließlich seien noch die Integrale erwähnt, die aus den Differentialen $d(\arcsin x)$ und $d(\operatorname{arc\,tg} x)$ folgen.

Es war

$$a)\quad d(\arcsin x) = \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}}.$$

Also $\int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \arcsin x + C$.

$$b)\quad d(\operatorname{arc\,tg} x) = \frac{dx}{1+x^2}.$$

Also $\int \frac{dx}{1+x^2} = \operatorname{arc\,tg} x + C$.

Dies sind im wesentlichen die Formeln, die man durch die Umkehrung der Differentialformeln abzuleiten vermag. Es steht natürlich nichts im Wege, noch zahlreiche andere Integrale in dieser Weise festzustellen, indessen ist es in sehr vielen Fällen möglich, komplizierte Integrale auf eine der obigen Formen zurückzuführen. Hauptsächlich sind es drei Methoden, nach denen dieses geschieht:

1. Die Substitutionsmethode.
2. Die Methode der partiellen Integration.
3. Die Methode durch Zerlegung des zu integrierenden Ausdrucks.

Wir werden im folgenden diese drei Methoden näher betrachten.

Die Substitutionsmethode.

Sie besteht darin, daß man an Stelle der ursprünglichen Variabeln x eine neue Variable einführt und dadurch eine solche Umgestaltung des Differentials erzielt, daß die direkte Integration möglich wird. Naturgemäß ist es hierbei von großer Bedeutung, solche Substitutionen in praktischer Weise auszuführen. Aus der großen Zahl der nach dieser Methode gelösten Integrale wollen wir einige der wichtigsten betrachten.

1. Es soll bestimmt werden $\int \frac{dx}{a+x}$.

Man setzt $a + x = t$.

Dann wird $dt = d(a + x) = dx$.

Also $\int \frac{dx}{a+x} = \int \frac{dt}{t} = \ln t + C$ (Seite 370).

Demnach ist $\int \frac{dx}{a+x} = \ln(a + x) + C$.

2. Auf die gleiche Art läßt sich $\int \frac{dx}{x-a}$ bestimmen.

$x - a = t$.

Also $dx = dt$ und $\int \frac{dx}{x-a} = \int \frac{dt}{t} = \ln t + C$.

Folglich ist $\int \frac{dx}{x-a} = \ln(x-a) + C$.

Allgemein kann man sagen, daß Integration durch Substitution immer dann zweckmäßig ist, wenn sich die neue Variable an Stelle eines komplizierten Ausdrucks einführen läßt, ohne daß die Gestalt der Funktion durch die Substitution geändert wird. Aber auch sonst kann die Substitution von Vorteil sein.

3. Es soll $\int \frac{dx}{\cos^2(ax-b)}$ ermittelt werden.

Man setzt $ax - b = t$.

Dann ist $a\,dx = dt$ und $dx = \frac{dt}{a}$.

Und es wird $\int \frac{dx}{\cos^2(ax-b)} = \int \frac{dt}{a\cos^2 t} = \frac{1}{a} \operatorname{tg} t$ (vgl. S. 371, Nr. 11).

Also ist $\int \frac{dx}{\cos^2(ax-b)} = \frac{1}{a} \operatorname{tg}(ax-b) + C$.

4. $\int e^{ax+b}\,dx$ soll berechnet werden.

Es sei $ax + b = t$.

Dann ist $a\,dx = dt$ und $dx = \frac{dt}{a}$.

Es wird $\int e^{ax+b}\,dx = \frac{1}{a} \int e^t\,dt = \frac{e^t}{a}$.

Folglich ist $\int e^{ax+b}\,dx = \frac{1}{a} \cdot e^{ax+b} + C$.

5. $\int \frac{dx}{(a-bx)^5} = ?$

Es sei $a - bx = t$.

Also $dt = -b\,dx$. Daraus ergibt sich:

$$\int \frac{dx}{(a-bx)^5} = \int \frac{dt}{-bt^5} = -\frac{1}{b.} \int \frac{dt}{t^5} = -\frac{1}{b.} \int t^{-5}\,dt = +\frac{1}{4b} \cdot t^{-4} = \frac{1}{4bt^4}.$$

Also ist $\int \frac{dx}{(a-bx)^5} = \frac{1}{4b(a-bx)^4} + C$.

6. $\int \frac{x\,dx}{a^2 + x^2} = ?$

Es sei $a^2 + x^2 = t$. Also $dt = 2x\,dx$.

Dann ist $\int \frac{x\,dx}{a^2 + x^2} = \int \frac{dt}{2 \cdot t} = \frac{1}{2} \ln t$.

Folglich ist $\int \frac{x\,dx}{a^2 + x^2} = \frac{1}{2} \ln(a^2 + x^2) + C$.

Bei diesem Integral ist durch die Substitution $a^2 + x^2 = t$ das Integral auf die Form $\int \frac{dt}{t}$ gebracht worden. Offenbar ist dies immer dann möglich, wenn der Zähler des zu integrierenden Ausdrucks das Differential des Nenners ist, wenn also das Integral die Form $\int \frac{f'(x)\,dx}{f(x)}$ hat. Setzt man dann $f(x) = t$, so wird $dt = f'(x)\,dx$ und

$$\int \frac{f'(x)\,dt}{f(x)} = \int \frac{dt}{t} = \ln t = \ln f(x).$$

7. Es sei z. B. $\int \frac{2ax + b}{ax^2 + bx} dx$ zu berechnen.

Setzt man $ax^2 + bx = t$, so wird $dt = (2ax + b)\,dx$.

Dann ist $\int \frac{2ax + b}{ax^2 + bx} dx = \int \frac{dt}{t} = \ln t = \ln(ax^2 + bx) + C$.

8. Häufig ist die Form des Integrals $\int \frac{f'(x)\,dx}{f(x)}$ jedoch nicht unmittelbar gegeben, sondern muß erst durch eine vorherige Umgestaltung geschaffen werden. Auch ein solches Beispiel wollen wir noch untersuchen.

Es soll berechnet werden: $\int \operatorname{tg} x\,dx$.

Da $\operatorname{tg} x = \frac{\sin x}{\cos x}$ ist, so ist dieses Integral $= \int \frac{\sin x\,.\,dx}{\cos x}$.

Nun ist $d(\cos x) = -\sin x\,.\,dx$. Es sei jetzt $\cos x = t$ und $dt = -\sin x\,.\,dx$.

Folglich ist $\int \frac{\sin x\,dx}{\cos x} = \int \frac{-dt}{t} = -\ln t = -\ln \cos x + C$.

9. Von Wichtigkeit ist wegen späterer Anwendungen auch folgendes Integral: $\int \frac{dx}{a^2 + x^2}$. Man setzt hier $x = a\,.\,t$. Also $dx = a\,dt$ und es wird

$$\int \frac{dx}{a^2 + x^2} = \int \frac{a\,dt}{a^2 + a^2 t^2} = \frac{1}{a} \int \frac{dt}{1 + t^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arc\,tg} t = \frac{1}{a} \operatorname{arc\,tg} \left(\frac{x}{a}\right)$$

(siehe S. 372, 12, *b*).

Auf dieses Integral läßt sich ein anderes Integral zurückführen, dessen wir später bedürfen, nämlich $\int \frac{dx}{(x-a)^2 + b^2}$

Man setzt $\frac{x - a}{b} = t$. Dann wird $dx = b\,dt$ und

$$\int \frac{dx}{(x-a)^2 + b^2} = \int \frac{b\,dt}{b^2\left(\frac{(x-a)^2}{b^2} + 1\right)} = \frac{1}{b} \int \frac{dt}{t^2 + 1} = \frac{1}{b} \operatorname{arc\,tg} t =$$

$$= \frac{1}{b} \operatorname{arc\,tg} \frac{x - a}{b} + C.$$

Es würde natürlich weit über den Rahmen dieser Darstellung hinausgehen, wenn wir alle naturwissenschaftlich wichtigen Ausdrücke hier ableiten wollten. Es muß genügen, einige der häufiger in Betracht kommenden Formeln zu entwickeln und vor allem die Hauptmethoden anzugeben, nach denen die Integrationen ausgeführt werden.

Wir wenden uns jetzt der zweiten der oben genannten Methoden zu, der Integration durch partielle Integration.

Die partielle Integration.

Der Sinn dieser Methode liegt in folgendem begründet: Wie wir in der Differentialrechnung (S. 316) sahen, ist das Differential

$d(u \cdot v) = v \cdot du + u\,dv$. u und v sind hier Funktionen von x.

Integriert man diese Gleichung, so erhält man

$$u \cdot v = \int v \cdot du + \int u\,dv,$$

d. h. man ist imstande, die Integration von $v \cdot du$ auf die Lösung des Integrals $u \cdot dv$ zurückzuführen, und man wird dies allemal dann in der Praxis tun, wenn $\int u\,dv$ leichter lösbar ist als $\int v\,du$.

Aus der obigen Gleichung ergibt sich alsdann

$$\int v \cdot du = u \cdot v - \int u \cdot dv.$$

1. Es soll $\int \ln x \cdot dx$ berechnet werden.

Man sieht hier sofort, daß die Methode der partiellen Integration angebracht ist, da $d \ln x = \frac{1}{x} \cdot dx$ ist und folglich das neue Integral einfacher wird als das ursprüngliche.

Um $\int \ln x \cdot dx$ zu berechnen, setzen wir

$$u = \ln x \quad \text{und} \quad v = x.$$

Dann ist $du = d \ln x = \frac{1}{x} \cdot dx$.

$$dv = dx.$$

Es wird also $\int \ln x\,dx = \int u \cdot dv = u \cdot v - \int v \cdot du$.

Nun ist weiterhin $u \cdot v = x \cdot \ln x$.

Ferner ist

$$\int v\,du = \int x \cdot \frac{1}{x}\,dx = \int dx = x.$$

Also ist $\int u\,dv = x \ln x - x = x(\ln x - 1)$.

Es folgt also schließlich

$$\int \ln x \cdot dx = x(\ln x - 1) + C.$$

2. Eine ähnliche Umformung ist offenbar immer dann möglich, wenn unter dem Integralzeichen $\ln x$ mit einem andern Ausdruck

multipliziert ist, dessen Integral durch x dividiert, leicht integrierbar ist, z. B. $\int x^2 \ln x \,.\, dx$. Natürlich muß auch dv leicht integrierbar sein.

Es ist hier $u = \ln x. \qquad du = \frac{1}{x} \,.\, dx.$

$$dv = x^2 dx. \qquad v = \frac{1}{3} x^3.$$

Folglich ist

$$\int u\,dv = \int x^2 \ln x \,.\, dx = uv - \int v\,du = (\ln x) \,.\, \left(\frac{1}{3} x^3\right) - \int \frac{1}{3} x^3 \,.\, \frac{1}{x} dx.$$

Das Integral $\frac{1}{3} \int x^2 dx$ ist $= \frac{1}{9} x^3$.

Also $\int x^2 \ln x \,.\, dx = \frac{1}{3} x^3 \ln x - \frac{1}{9} x^3 + C.$

3. Die Methode der partiellen Integration ist mit Vorteil auch in solchen Fällen anzuwenden, in denen das Differential x als Faktor enthält. Dadurch wird, wenn man $x = u$ setzt, $du = dx$.

Z. B. $\int x \,.\, e^{ax} \,.\, dx = ?$

Es werde gesetzt $x = u. \qquad dv = e^{ax} \,.\, dx.$

Dann ist $\qquad dx = du. \qquad v = \int e^{ax} dx = \frac{1}{a} \,.\, e^{ax}.$

$$\int x \,.\, e^{ax} \,.\, dx = \int u \,.\, dv = u \,.\, v - \int v\,du =$$

$$\frac{1}{a} x \,.\, e^{ax} - \frac{1}{a} \int e^{ax} \,.\, dx = \frac{1}{a} \left(x \,.\, e^{ax} - \frac{1}{a} \,.\, e^{ax}\right) = \frac{e^{ax}}{a} \left(x - \frac{1}{a}\right) + C.$$

4. $\int x \sin x \,.\, dx$ soll berechnet werden.

Man setzt $v = x$. Dann ist $du = \sin x \,.\, dx$. Also $dv = dx$ und $u = -\cos x$. Ferner wird $\int v\,du = u \,.\, v - \int u \,.\, dv = -x\cos x + \int \cos x \,.\, dx = -x\cos x + \sin x$. Es ist also $\int x \,.\, \sin x \,.\, dx = \quad x\cos x + \sin x$.

5. Besonders deutlich tritt das Prinzip der Methode der partiellen Integration, nämlich die Zurückführung eines komplizierteren Integrals auf ein einfacheres bei dem folgenden Beispiel hervor. Es soll integriert werden: $\int (\ln x)^3 \,.\, dx$.

Man setzt $v = (\ln x)^3$ und $du = dx$.

Dann wird $dv = \frac{d(\ln x)^3}{d \ln x} \,.\, \frac{d \ln x}{dx} = 3 (\ln x)^2 \,.\, \frac{1}{x} \,.\, dx$ und $u = x$.

Folglich wird $\int v\,du = uv - \int u\,dv = x (\ln x)^3 - 3 \int (\ln x)^2 \,.\, dx$.

Durch diese Umformung hat man $\int (\ln x)^3 dx$ auf das einfachere Integral $\int (\ln x)^2 \,.\, dx$ zurückgeführt. Dies läßt sich durch Wiederholung derselben Operation auf $\int \ln x \,.\, dx$ zurückführen und dies schließlich unmittelbar integrieren.

Es ergibt sich $-3 \int (\ln x)^2 \,.\, dx = -3 \left[x \,.\, (\ln x)^2 - 2 \int (\ln x) dx\right] =$

$$-3x \,.\, (\ln x)^2 + 6 \int (\ln x)\,dx = -3x (\ln x)^2 + 6 (x \ln x - x).$$

Also wird schließlich

$$\int (\ln x)^3 \, . \, dx = x \, . \, (\ln x)^3 - 3\,x\,(\ln x)^2 + 6\,x\,(\ln x - 1) + C$$

In ähnlicher Weise läßt sich allgemein $\int (\ln x)^n \, . \, dx$ durch Zurückführen auf $\int (\ln x)^{n-1} dx$ berechnen.

Die Zerlegungsmethode.

Diese Methode ist deshalb von größter Wichtigkeit, weil sich durch ihre Benutzung eine allgemeine Lösung der Integration von gebrochenen rationalen Funktionen ergibt. Wir sahen oben (S. 369), daß sich jede ganze rationale Funktion mit Hilfe des Integrals $\int a\,x^n \, . \, dx = \frac{a}{n+1} \, . \, x^{n+1}$ lösen läßt. Jetzt wollen wir sehen, wie sich gebrochene rationale Funktionen integrieren lassen.

Zuvor suchen wir das Wesen der Methode zu erfassen.

1. Es soll integriert werden $\int \frac{dx}{x^2 - a^2}$.

Es ist $x^2 - a^2 = (x + a)\,(x - a)$.

Also ist $\int \frac{dx}{x^2 - a^2} = \int \frac{dx}{(x + a)\,(x - a)}$.

Wir wollen nun den Ausdruck $\frac{1}{(x + a)\,(x - a)}$ in der Weise zerlegen, daß zwei Brüche mit den Nennern $x + a$ und $x - a$ entstehen.

Es ist $\frac{1}{x - a} - \frac{1}{x + a} = \frac{x + a - x + a}{x^2 - a^2} = \frac{2\,a}{x^2 - a^2}$.

Also ist $\frac{1}{x^2 - a^2} = \frac{1}{2\,a} \left(\frac{1}{x - a} - \frac{1}{x + a} \right)$.

Daraus folgt

$$\int \frac{dx}{x^2 - a^2} = \frac{1}{2\,a} \left(\int \frac{dx}{x - a} - \int \frac{dx}{x + a} \right).$$

Jedes einzelne dieser Integrale ist, wie wir oben (S. 372) gesehen haben, leicht nach der Substitutionsmethode zu lösen. Es ist nämlich

$$\int \frac{dx}{x - a} = \ln (x - a) \text{ und } \int \frac{dx}{x + a} = \ln (x + a);$$

so daß $\int \frac{dx}{x^2 - a^2} = \frac{1}{2\,a} \Big[\ln (x - a) - \ln (x + a) \Big]$ wird.

Oder auch $\int \frac{dx}{x^2 - a^2} = \frac{1}{2\,a} \ln \frac{x - a}{x + a}$.

Ermöglicht wurde diese Lösung durch die Zerlegung des im Nenner quadratischen Bruches $\frac{1}{x^2 - a^2}$ in die zwei im Nenner linearen Brüche $\frac{1}{x - a}$ und $\frac{1}{x + a}$.

Die Partialbruchzerlegung.

Eine solche Zerlegung nennt man die Zerlegung eines Bruches in Partialbrüche (s. S. 273). Da die Partialbrüche leicht integrierbar sind, so kann also jeder Bruch, der in der angegebenen Weise zerlegbar ist, integriert werden. Dies ist nun allgemein der Fall bei allen rationalen gebrochenen Funktionen, d. h. bei allen Funktionen, welche die Form haben:

$$f(x) = \frac{F(x)}{G(x)} = \frac{a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + a_2 x^{n-2} + \ldots + a_{n-1} x + a_n}{b_0 x^m + b_1 x^{m-1} + b_2 x^{m-2} + \ldots + b_{m-1} x + b_m}.$$

Durch Division von Zähler und Nenner mit b_0 bringt man den Nenner $G(x)$ auf die Form

$$x^m + C_1 x^{m-1} + C_2 x^{m-2} + \ldots + C_{m-1} x + C_m.$$

Wir wollen des leichteren Verständnisses wegen eine spezielle Funktion betrachten. Es sei

$$f(x) = \frac{F(x)}{G(x)} = \frac{4x^3 + 4x^2 - 32x + 52}{4x^3 - 12x^2 + 28x - 24}.$$

Hier ist der Zähler $F(x)$ dritten Grades. Der Nenner ebenfalls. Allgemein sagt man, daß eine Funktion, deren Zähler von gleichem oder höherem Grade ist als der Nenner, unecht gebrochen ist. Also $\frac{ax^4 + b}{ax^2}$ ist eine unecht gebrochene Funktion. Wenn dagegen der Zähler von niedrigerem Grade ist, als der Nenner, so nennt man die Funktion eine echt gebrochene. Durch Division des Zählers durch den Nenner läßt sich nun jede **unecht gebrochene** rationale Funktion, also eine Funktion, in der keine Wurzelzeichen vorkommen, zerlegen in eine **ganze** rationale Funktion und eine **echt** gebrochene rationale Funktion, genau so wie sich ein unechter Bruch, z. B. $\frac{8}{5}$, zerlegen läßt in eine ganze Zahl und einen echten Bruch: $\frac{8}{5} = 1 + \frac{3}{5}$.

Um zu zeigen, in welcher Weise man diese Division vornimmt, verwandeln wir die obige unechte gebrochene Funktion in eine ganze rationale Funktion und eine echt gebrochene rationale Funktion:

Verwandlung einer unecht gebrochenen rationalen Funktion in eine ganze rationale Funktion und eine echt gebrochene rationale Funktion.

$$\frac{4x^3 + 4x^2 - 32x + 52}{4x^3 - 12x^2 + 28x - 24} = ?$$

Um den Nenner auf die Form

$$x^m + C_1 x^{m-1} + C_2 x^{m-2} + \ldots + C_{m-1} x + C_m$$

zu bringen, dividieren wir Zähler und Nenner durch 4. Wir erhalten so

$$\frac{4x^3+4x^2-32x+52}{4x^3-12x^2+28x-24} = \frac{x^3+x^2-8x+13}{x^3-3x^2+7x-6}$$

Jetzt verfahren wir nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l}
(x^3+x^2-8x+13):(x^3-3x^2+7x-6)=1 \\
\underline{\begin{array}{l} x^3-3x^2+7x-6 \\ -\quad+\quad-\quad+ \end{array}} \\
\qquad 4x^2-15x+19.
\end{array}$$

Es wird der erste Ausdruck des Zählers durch den ersten Ausdruck des Nenners dividiert, dann mit dem erhaltenen Wert der ganze Nenner multipliziert und dieses Produkt vom Zähler subtrahiert. Ist der erhaltene Rest von höherem Grade als der Nenner, so fährt man mit der Division fort. Ist er von niedrigerem Grade, so ist die Umwandlung bereits vollzogen wie in vorliegendem Fall.

Es ist also

$$\frac{4x^3+4x^2-32x+52}{4x^3-12x^2+28x-24} = 1 + \frac{4x^2-15x+19}{4x^3-12x^2+28x-24}.$$

Etwas komplizierter ist folgender Fall:

$$\frac{36x^3+42x^2+7x}{12x+6} = ?.$$

$$\begin{array}{l}
(36x^3+42x^2+7x):(12x+6)=3x^2+2x-\frac{5}{12} \\
\underline{\begin{array}{l} 36x^3+18x^2 \\ -\qquad - \end{array}} \\
\qquad +24x^2+7x \\
\qquad \underline{\begin{array}{l} +24x^2+12x \\ -\qquad - \end{array}} \\
\qquad\qquad -5x \\
\qquad\qquad \underline{\begin{array}{l} -5x-\frac{30}{12} \\ +\qquad + \end{array}} \\
\qquad\qquad\quad +\frac{30}{12}
\end{array}$$

Also ist

$$\frac{36x^3+42x^2+7x}{12x+6} = 3x^2+2x-\frac{5}{12}+\frac{30}{12(12x+6)}.$$

Die ganze rationale Funktion ist stets integrierbar, es handelt sich also nur noch darum, die echt gebrochene Funktion in Partialbrüche zu zerlegen. Man kennt hierfür drei rechnerische Methoden.

Der echte Bruch laute $\frac{F(x)}{G(x)}$. Da die Zähler der Partialbrüche konstante sein sollen, so wird

$$1. \qquad \frac{F(x)}{G(x)} = \frac{A}{x-a} + \frac{B}{x-b},$$

wenn $G(x)$ vom zweiten Grade ist. Wenn man nämlich $G(x) = o$ setzt und die Wurzeln dieser Gleichung ausrechnet, die $x_1 = a$ und $x_2 = b$ sein mögen, so erhält man

$$G(x) = (x-a)(x-b).$$

Eine ganze rationale Funktion n-ten Grades läßt sich in n solche lineare Faktoren zerlegen (vgl. S. 268). Diese Faktoren erhält man immer, indem man $G(x) = o$ setzt und die Gleichung nach x auflöst. Hierbei gibt eine Funktion n-ten Grades n-Werte (vgl. S. 268), so daß schließlich $G(x) = (x-a_1)(x-a_2)(x-a_3)\ldots(x-a_n)$ wird, wo $a_1, a_2, a_3 \ldots a_n$ die n Wurzeln der Gleichung $G(x) = 0$ sind.

Der erste Schritt bei der Partialbruchzerlegung ist also die Auffindung der Nenner der Partialbrüche durch Auflösen der Gleichung $G(x) = o$. Ist $G(x)$ quadratisch und sind a und b die Wurzeln, so sind die Nenner der Partialbrüche $x-a$ und $x-b$. Um jetzt A und B zu finden, multipliziert man Gleichung 1 mit $(x-a)(x-b) = G(x)$. Man erhält

$$\frac{F(x)}{G(x)} \cdot G(x) = \frac{A(x-b)(x-a)}{x-a} + \frac{B(x-a)(x-b)}{x-b}.$$

Oder

$$2. \qquad F(x) = A(x-b) + B(x-a).$$

Jetzt hat man drei Wege, um A und B zu berechnen.

I. Die Gleichung 2 ist gültig für alle Werte von x. Setzt man also $x = a$, so erhält man, da $x - a = o$ wird,

$$F(a) = A(a-b) \quad \text{oder} \quad A = \frac{F(a)}{a-b}.$$

Ebenso erhält man, wenn man $x = b$ setzt,

$$F(b) = B(b-a) \quad \text{oder} \quad B = \frac{F(b)}{b-a}.$$

II. Ein zweiter praktischer Weg ist der folgende:

Die Gleichung 2 kann nur dann für alle Werte von x richtig sein, wenn die Koeffizienten der gleichen Potenzen von x auf der rechten und linken Seite der Gleichung unter sich gleich sind.

Ist $F(x) = rx + s$, so wird

$$rx + s = A(x-b) + B(x-a).$$
$$rx + s = (A+B)x - (Ab + Ba).$$

Die Koeffizienten von x^1 sowie von x^0 müssen unter sich gleich sein, also

$$r = A + B \text{ und}$$
$$s = -(bA + aB).$$

Aus diesen beiden Gleichungen läßt sich ohne Mühe A und B berechnen.

III. Ein dritter, häufig bequemer Weg zur Berechnung der Zähler der Partialbrüche besteht in folgendem:

Es sei wieder $\frac{F(x)}{G(x)} = \frac{A}{x-a} + \frac{B}{x-b}$. Man bildet die Ableitung des Nenners $G'(x) = \frac{dG(x)}{dx}$. Dann bildet man den Ausdruck $\frac{F(x)}{G'(x)}$. Setzt man hier statt x den Wert a ein, so erhält man $\frac{F(a)}{G'(a)}$. Dies ist aber = A. Der Beweis dieses Satzes würde uns hier zu weit führen. $\frac{F(b)}{G'(b)}$ ist B. Und ebenso erhält man bei mehr Partialbrüchen die anderen Konstanten.

Wir wollen nun, da die Partialbruchzerlegung besonders für Probleme der chemischen Kinetik von Bedeutung ist, einige praktische Beispiele durchrechnen.

Es soll $\frac{4x^2 - 15x + 19}{x^3 - 6x^2 + 11x - 6}$ in Partialbrüche zerlegt werden.

Da hier der Koeffizient der höchsten Potenz des Nenners bereits = 1 ist, so können wir sofort $G(x) = x^3 - 6x^2 + 11x - 6 = 0$ setzen, um die Nenner der 3 Partialbrüche aufzufinden.

Es ergeben sich als Wurzeln dieser Gleichung

$$x_1 = 1;\ x_2 = 2;\ x_3 = 3.$$

Also ist $x^3 - 6x^2 + 11x - 6 = (x-1)(x-2)(x-3)$.

Der Partialbruch wird also

$$\frac{4x^2 - 15x + 19}{(x-1)(x-2)(x-3)} = \frac{A}{x-1} + \frac{B}{x-2} + \frac{C}{x-3}.$$

Jetzt multiplizieren wir mit $(x-1)(x-2)(x-3)$ und erhalten

$$4x^2 - 15x + 19 = A(x-2)(x-3) + B(x-1)(x-3) + C(x-1)(x-2).$$

Setzt man jetzt nach Verfahren I $x = x_1$, also $x = 1$, so wird

$$8 = A \,.\, (-1)(-2)$$
$$2A = 8. \quad A = 4.$$

Ebenso wird für $x = 2$

$$5 = B \,.\, 1 \,.\, (-1).$$
$$B = -5.$$

Und für $x = 3$

$$10 = C \,.\, 2 \,.\, 1$$
$$C = 5.$$

Also ist $\frac{4x^2 - 15x + 19}{(x-1)(x-2)(x-3)} = \frac{4}{x-1} - \frac{5}{x-2} + \frac{5}{x-3}$.

Nach der dritten Methode müßte man zunächst den Differentialquotienten $G'(x)$ des Nenners bilden.

$$\frac{d(x^3 - 6x^2 + 11x - 6)}{dx} = 3x^2 - 12x + 11.$$

Dann ist $A = \frac{F(x)}{G'(x)}$ für $x = 1$. $F(1)$ ist $= 8$.

$G'(x) = 2$. Also $A = 4$.

$B = \frac{F(2)}{G'(2)}$: $F(2) = 5$. $G'(2) = -1$ $B = -5$.

$C = \frac{F(3)}{G'(3)}$. $F(3) = 10$. $G'(3) = 2$. $C = 5$.

Also auch so $\frac{F(x)}{G(x)} = \frac{4}{x-1} - \frac{5}{x-2} + \frac{5}{x-3}$.

Mitunter kommt es vor, daß die Funktion des Nenners $G(x)$ auch komplexe Wurzeln hat. Sind aber die Koeffizienten von $G(x)$ reell, so tritt niemals nur eine komplexe Wurzel auf, sondern die komplexen Wurzeln treten paarweise als konjugiert komplexe auf. Ist z. B. die eine Wurzel $= a + bi$, wo $i = \sqrt{-1}$ ist, so ist die andere Wurzel $= a - bi$.

Wenn auch der Zähler $F(x)$ nur reelle Koeffizienten enthält, so läßt sich leicht beweisen, daß die Zähler der beiden Partialbrüche, deren Nenner $a + bi$ und $a - bi$ sind, ebenfalls konjugiert komplexe Werte annehmen, also $A + Bi$ und $A - Bi$. Dadurch wird es möglich, beide Partialbrüche zusammenzufassen, so daß die komplexen Werte verschwinden. Es wird

$$\frac{A + Bi}{x - a - bi} + \frac{A - Bi}{x - a + bi} = \frac{A(x-a) - B \cdot b + A(x-a) - Bb}{(x-a)^2 + b^2}$$

$$= \frac{2A(x-a) - 2Bb}{(x-a)^2 + b^2} = \frac{2A \cdot x - 2Bb - 2Aa}{(x-a)^2 + b^2} = \frac{Px + Q}{(x-a)^2 + b^2}.$$

P und Q werden ähnlich wie früher berechnet. Am besten versteht man das Verfahren an Hand eines Beispiels.

$\frac{F(x)}{G(x)} = \frac{13x^2 - 68x + 95}{x^3 - 11x^2 + 43x - 65}$ soll zerlegt werden.

$G(x) = 0$ ergibt $x_1 = 5$. $x_2 = 3 + 2i$; $x_3 = 3 - 2i$.

Also

$$\frac{F(x)}{G(x)} = \frac{13x^2 - 68x + 95}{x^3 - 11x^2 + 43x - 65} = \frac{A}{x-5} + \frac{Px + Q}{(x-3)^2 + 4} = \frac{A}{x-5} + \frac{Px + Q}{x^2 - 6x + 13}.$$

Jetzt multipliziert man mit $(x-5)(x^2 - 6x + 13)$ und erhält

$$13x^2 - 68x + 95 = A(x^2 - 6x + 13) + Px(x-5) + Q(x-5).$$
$$= (A + P)x^2 + (-6A - 5P + Q)x + (13A - 5Q).$$

Da diese Gleichung für alle Werte von x gilt, so muß sein

$$A + P = 13.$$
$$-6A - 5P + Q = -68$$
$$13A - 5Q = 95.$$

Daraus folgt $A = 10$, $P = 3$, $Q = 7$ und folglich:

$$\frac{13x^2 - 68x + 95}{x^3 - 11x^2 + 43x - 65} = \frac{10}{x-5} + \frac{3x+7}{x^2 - 6x + 13}.$$

Wie man den zweiten Ausdruck integriert, werden wir bald sehen.

Wegen der Anwendungen in der chemischen Kinetik wollen wir noch ein Beispiel betrachten für den Fall, daß der Nenner $G(x)$ zwei oder mehrere **gleiche** Wurzeln hat.

Enthält der Nenner mehrere gleiche Wurzeln, z. B. n, so müssen, wie wir ohne Beweis anführen wollen, statt eines Ausdrucks $\frac{A}{x-a}$, deren so viel gebildet werden, als es gleiche Wurzeln gibt. Und zwar sind die Nenner der Partialbrüche $x-a$; $(x-a)^2$; $(x-a)^3$ ....; $(x-a)^n$.

Am besten wird ein Beispiel das Verfahren kennen lehren.

Es soll in Partialbrüche zerlegt werden:

$$\frac{7x^2 - 40x + 43}{(x-5)(x-2)^2}.$$

Es wird

$$\frac{7x^2 - 40x + 43}{(x-5)(x-2)^2} = \frac{A}{x-5} + \frac{B}{(x-2)^2} + \frac{C}{x-2}.$$

Um A, B und C zu berechnen, multiplizieren wir, ähnlich wie in früheren Beispielen, mit $(x-5)(x-2)^2$. Es wird:

$$7x^2 - 40x + 43 = A(x-2)^2 + B(x-5) + C(x-2)(x-5).$$
$$= (A + C)x^2 + (-4A + B - 7C)x + 4A - 5B + 10C.$$

Es müssen jetzt wieder die Koeffizienten der gleichen Potenzen von x gleich sein, also:

$$A + C = 7.$$
$$-4A + B - 7C = -40.$$
$$4A - 5B + 10C = 43.$$

Aus diesen 3 Gleichungen folgt: $A = 2$; $B = 3$; $C = 5$.

Also wird:

$$\frac{7x^2 - 40x + 43}{(x-5)(x-2)^2} = \frac{2}{(x-5)} + \frac{3}{(x-2)^2} + \frac{5}{x-2}.$$

Wir wenden uns jetzt der Integration der erhaltenen Partialbrüche zu. In Frage kommen nur die beiden Integrale

$$\int \frac{A\,dx}{x-a} \text{ und } \int \frac{Px + Q}{(x-a)^2 + b^2}\,dx.$$

Das erste Integral hatten wir schon früher (S. 372) gelöst.

Es war $\int \frac{A \,.\, dx}{x - a} = A \ln (x - a)$.

Um $\int \frac{Px + Q}{(x - a)^2 + b^2} \,.\, dx$ zu berechnen, wollen wir uns erinnern, daß nach S. 374 $\int \frac{f'(x)}{f(x)} dx = \ln x$ ist.

Wenn also der Nenner $f(x) = (x - a)^2 + b^2$ ist, so müßte der Zähler $f'(x) = \frac{d\left[(x - a)^2 + b^2\right]}{dx} = 2x - 2a$ sein, um diese Form anzunehmen.

Man kann nun einen Teil von $Px + Q$ in diese Form verwandeln, indem man Pa subtrahiert und wieder addiert. Es wird dann

$$Px + Q = Px - Pa + Pa + Q = \frac{1}{2} P (2x - 2a) + Pa + Q.$$

Dann wird

$$\int \frac{Px + Q}{(x - a)^2 + b^2} dx = \frac{1}{2} P \int \frac{(2x - 2a)\, dx}{(x - a)^2 + b^2} + \int \frac{Pa + Q}{(x - a)^2 + b^2}.$$

Das erste Integral hat die gewünschte Form, ist also

$$= \frac{P}{2} \ln \left[(x - a)^2 + b^2\right].$$

Das zweite Integral enthält im Zähler kein x mehr, ist also nach S. 372, 12 *b* $= \frac{(Pa + Q)}{b} \operatorname{arc\,tg} \left(\frac{x - a}{b}\right)$.

Es ist also

$$\int \frac{(Px + Q)\, dx}{(x - a)^2 + b^2} = \frac{P}{2} \ln \left[(x - a)^2 + b^2\right] + \frac{Pa + Q}{b} \operatorname{arc\,tg} \left(\frac{x - a}{b}\right).$$

Ist also der Partialbruch z. B. $= \frac{3x + 7}{x^2 - 6x + 13}$, so ist

$$\int \frac{(3x + 7)\, dx}{x^2 - 6x + 13} = \int \frac{(3x + 7)\, dx}{(x - 3)^2 + 2^2} =$$

$$\frac{3}{2} \ln \left[(x - 3)^2 + 4\right] + \frac{3 \times 3 + 7}{2} \operatorname{arc\,tg} \left(\frac{x - 3}{2}\right) =$$

$$\frac{3}{2} \ln (x^2 - 6x + 13) + 8 \operatorname{arc\,tg} \left(\frac{x - 3}{2}\right).$$

Die Anwendung der Integralrechnung auf die Berechnung von Kurven, Flächen und Rauminhalten.

Wie wir oben (S. 366) gesehen haben, kann man ein Integral als die Summe von unendlich vielen, unendlich kleinen Teilen betrachten, deren jedes man als ein „Element des Integrals" ansieht. Man spricht so von einem Kurvenelement, von einem Flächenelement sowie von einem Raumelement. In der naturwissenschaftlichen Anwendung spricht man von Zeitelement, Wegelement etc. Ist das Element der zu suchenden Größe bekannt, d. h. ist das Differential gegeben, so brauchen wir nur zu integrieren, um die Größe selbst zu erhalten. Dies wird häufig erst nach einigen Umformungen der Fall sein. Vor allem wichtig ist es aber, die Grenzen des Integrals für jedes Problem richtig festzustellen, da unbestimmte Integrale bei geometrischen Aufgaben meistens noch keine Lösung darstellen.

Wie dies geschieht, wollen wir zunächst an der Aufgabe betrachten, die Länge einer Kurve zu berechnen.

Die Länge einer Kurve.

Es sei FG (Fig. 163) die Kurve, deren Länge L man berechnen will. Um das Element dL zu bestimmen, betrachtet man das rechtwinkelige Dreieck ABC, das entstanden ist, indem man durch B eine Parallele zur x-Achse, durch den benachbarten Punkt A eine Parallele zur y-Achse zieht.

Fig. 163.

Dann ist $AC = \Delta y$; $BC = \Delta x$; AB werde mit ΔL bezeichnet. Durch Anwendung des pythagoreischen Lehrsatzes erhält man:

$$\Delta L^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2.$$

Rücken jetzt die beiden Punkte der Kurve A und B unendlich nahe aneinander, so wird AB das Element der Kurve $= dL$. AC wird dann gleich dy und $BC = dx$.

Folglich ist: $$dL^2 = dx^2 + dy^2 \text{ oder}$$

$$dL = \sqrt{dx^2 + dy^2} = dx\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2}.$$

Folglich ist $L = \int dx \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2}$.

Mitunter ist es bequemer, eine etwas andere Umformung zu wählen, nämlich

$$dL = \sqrt{dx^2 + dy^2} = dy \sqrt{\left(\frac{dx}{dy}\right)^2 + 1}$$

$$L = \int dy \sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dy}\right)^2}.$$

Wir wollen nur zwei Kurvenlängen berechnen, die der Parabel und die des Kreises. Die Kurvenlänge des Kreises ist zwar aus der niederen Mathematik bekannt, indessen ist es von Vorteil, auch solche relativ leichte Fälle mit den Methoden der höheren Mathematik zu lösen, da hieran die Prinzipien der Methode besonders übersichtlich sind.

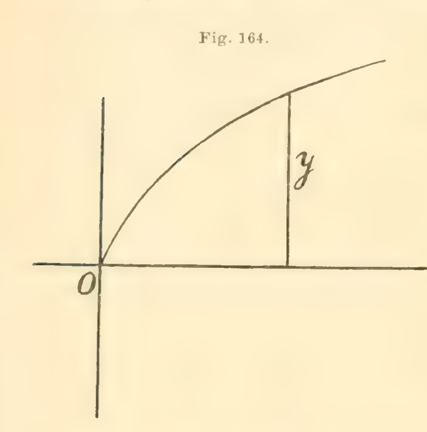


Fig. 164.

1. Wie groß ist die Kurvenlänge der Parabel $y^2 = 2px$ zwischen dem Koordinatenanfangspunkt und dem Punkt x_1; y_1? (Fig. 164.)

Es ist

$$2y\,dy = 2p\,dx. \quad \text{Also } \frac{dx}{dy} = \frac{y}{p}.$$

Folglich ist in der Gleichung

$$L = \int dy \sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dy}\right)^2};$$

$$L = \int dy \cdot \sqrt{1 + \frac{y^2}{p^2}} = \frac{1}{p} \int dy \sqrt{p^2 + y^2}.$$

Die Lösung dieses irrationalen Integrals würde uns hier zu weit führen. Sie lautet:

$$L = \frac{1}{p}\left[\frac{y}{2}\sqrt{p^2 + y^2} + \frac{p^2}{2} \ln\left(y + \sqrt{p^2 + y^2}\right)\right].$$

Dies ist die Länge der Parabel.

Im allgemeinen führt die Berechnung von Kurvenlängen auf schwierigere Integrale als die Berechnung von Flächen, weil unter dem Integralzeichen Wurzeln auftreten. Um aber wenigstens noch an einem Beispiel das Wesen der Methode zu erläutern, wollen wir den Umfang des Kreises berechnen.

2. Die Formel des Kreises lautet $x^2 + y^2 = r^2$. Der Mittelpunkt des Kreises ist dann der Anfangspunkt des Koordinatensystems. Es wird dann

$$y^2 = r^2 - x^2. \quad y = \sqrt{r^2 - x^2}.$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d\sqrt{r^2 - x^2}}{dx} = \frac{d(r^2 - x^2)^{\frac{1}{2}}}{d(r^2 - x^2)} \cdot \frac{d(r^2 - x^2)}{dx} = \frac{(r^2 - x^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot -2x}{2} = -\frac{x}{\sqrt{r^2 - x^2}}.$$

Dann wird

$$L = \int dx \sqrt{1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2} = \int dx \sqrt{1 + \frac{x^2}{r^2 - x^2}} = \int dx \sqrt{\frac{r^2 - x^2 + x^2}{r^2 - x^2}} = r \int \frac{dx}{\sqrt{r^2 - x^2}}$$

Dies Integral ist nach der Formelsammlung $= r \text{ arc sin} \left(\frac{x}{r}\right)$.

Dort war nämlich $\int \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2}} = \text{arc sin } x$.

Setzt man hier in $\int \frac{dx}{\sqrt{r^2 - x^2}}$ statt $\frac{x}{r}$ die Substitution t, also $dx = r\,dt$, so wird

$$\int \frac{dx}{\sqrt{r^2 - x^2}} = \frac{1}{r} \cdot \int \frac{dx}{\sqrt{1 - \frac{x^2}{r^2}}} = \frac{1}{r} \int \frac{r \cdot dt}{\sqrt{1 - t^2}} = \text{arc sin } t = \text{arc sin} \left(\frac{x}{r}\right).$$

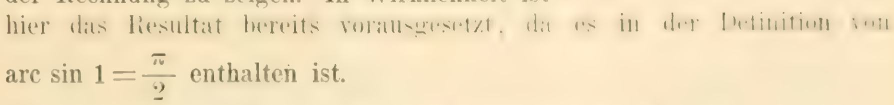
Folglich $L = r \int \frac{dx}{\sqrt{r^2 - x^2}} = r \text{ arc sin} \left(\frac{x}{r}\right)$.

Wir müssen jetzt noch die Grenzen dieses Integrals festsetzen. Betrachten wir nur den ersten Quadranten des Kreises (Fig. 165), so wächst x von o bis r. Also ist die Bogenlänge in diesem Quadranten $= \left[r \text{ arc sin} \frac{x}{r}\right]_{x=0}^{x=r} = r \text{ arc sin } 1$.

Fig. 165.

Der Bogen, dessen sin den Wert eins hat, ist aber $\frac{\pi}{2}$. Also $L = \frac{r \cdot \pi}{2}$ und der ganze Bogen $= \frac{4 \cdot \pi r}{2} = 2 \pi r$.

Wie wir nochmals betonen wollen, haben wir dies Beispiel durchgeführt, um den Gang der Rechnung zu zeigen. In Wirklichkeit ist hier das Resultat bereits vorausgesetzt, da es in der Definition von arc sin $1 = \frac{\pi}{2}$ enthalten ist.



Wir wenden uns jetzt zu der Berechnung von Flächen.

Die Berechnung von Flächen.

Das Element irgend einer Fläche setzt sich zusammen aus dem Produkt zweier Linienelemente, also $dF = f(x, y)\,dx \cdot dy$. Um aber hieraus

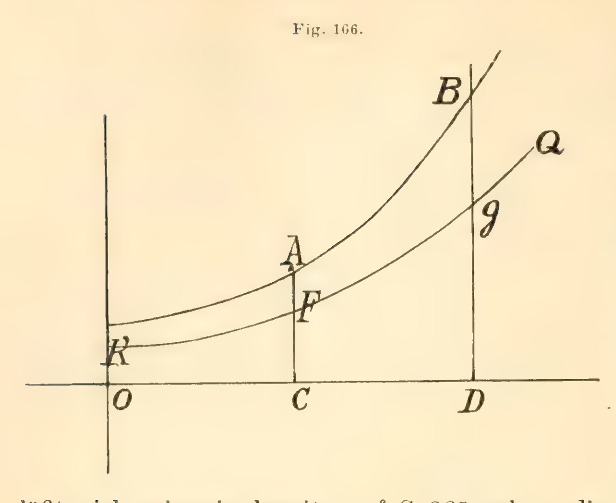


Fig. 166.

die Fläche F selbst zu finden, müßte man zweimal integrieren, nämlich zuerst über dy und nachher noch über dx oder auch zuerst über dx und nachher über dy. Es würde $F = \int\int f(x, y)\, dx . dy$. Wir werden später sehen, in welcher Weise solche Doppelintegrale sich lösen lassen.

Wenn y als Funktion von x bekannt ist, so läßt sich, wie wir bereits auf S. 365 sahen, die von der Kurve $y = f(x)$ begrenzte Fläche ABCD (Fig. 166) berechnen als $ABCD = \int_{x_1}^{x_2} y\, dx$, wo $x_2 = OD$ und $x_1 = OC$ ist.

Existiert eine zweite Kurve RFGQ von der Formel $y_1 = f_1(x)$ und will man das von beiden Kurven begrenzte Flächenstück ABGF berechnen, so verfährt man folgendermaßen: Es ist

$$ABCD = \int_{x_1}^{x_2} y\, dx = \int_{x_1}^{x_2} f(x)\, dx$$

$$FGCD = \int_{x_1}^{x_2} y_1\, dx = \int_{x_1}^{x_2} f_1(x)\, dx$$

Also $ABCD - FGCD = ABFG = \int_{x_1}^{x_2} f(x)\, dx - \int_{x_1}^{x_2} f_1(x)\, dx = \int_{x_1}^{x_2} [f(x) - f_1(x)]\, dx.$

Beispiele: 1. Es soll der Flächeninhalt OAB berechnet werden (Fig. 167), wenn die Kurve OG eine Parabel $y^2 = 2px$ ist und $OB = a$.

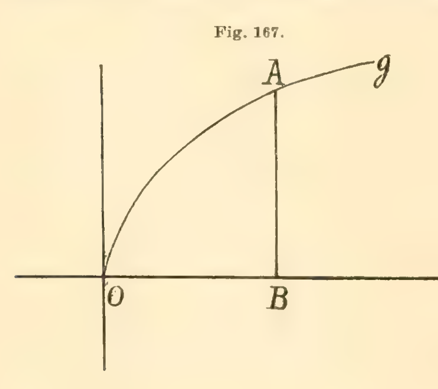


Fig. 167.

Dann wird $y = \sqrt{2px}$ und folglich $\int_0^a y\, dx = \int_0^a \sqrt{2px}\, . dx$.

Die Lösung des Integrals $\int \sqrt{2px}\, dx$ ergibt:

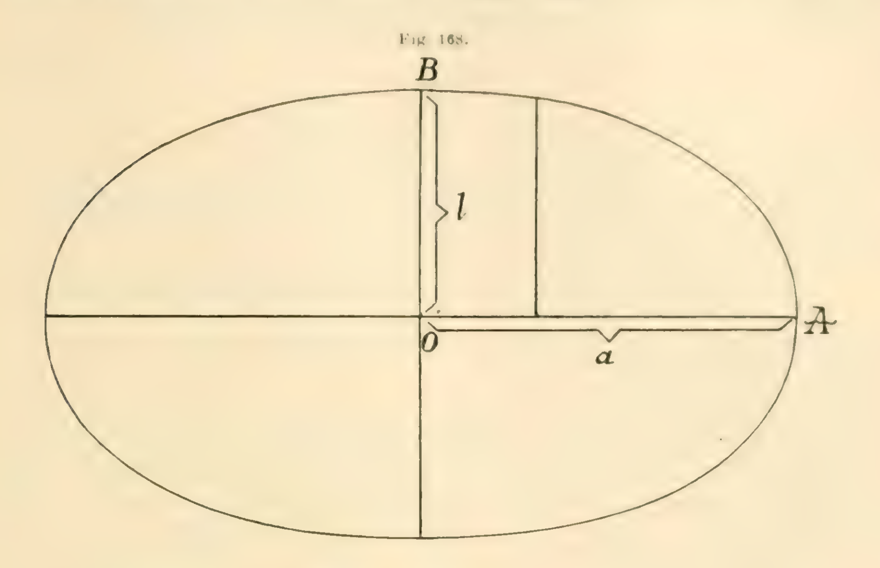
$$\int \sqrt{2px}\, . dx = \sqrt{2p} \int \sqrt{x}\, dx = \sqrt{2p} . \frac{2}{3} x^{\frac{3}{2}}.$$

Also wird $\int_0^a y\, dx = \frac{2}{3} \sqrt{2p} \left[x^{\frac{3}{2}} \right]_0^a =$

$$= \frac{2}{3} \sqrt{2p} \,.\, a^{\frac{3}{2}} = \frac{2a}{3} \sqrt{2pa}.$$

2. Als weiteres Beispiel wollen wir die Fläche einer Ellipse mit den beiden Halbachsen a und b berechnen (Fig. 168).

Fig. 168.



Die Gleichung der Ellipse lautet:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1. \text{ Daraus folgt für } y:$$

$$\frac{y^2}{b^2} = 1 - \frac{x^2}{a^2} = \frac{a^2 - x^2}{a^2}.$$

$$y^2 = \frac{b^2(a^2 - x^2)}{a^2} \text{ und } y = \pm \frac{b}{a} \sqrt{a^2 - x^2}. \text{ Also wird}$$

$$F = \int y \, dx = \int \frac{b}{a} \sqrt{a^2 - x^2} \, dx.$$

Die Auflösung dieses Integrals ergibt:

$$F = \frac{b}{a} \left[\frac{x}{2} \sqrt{a^2 - x^2} + \frac{a^2}{2} \text{ arc sin } \left(\frac{x}{a} \right) \right].$$

Um den Flächeninhalt des ersten Quadranten zu erhalten, muß man zwischen den Grenzen $x_1 = o$ und $x_2 = a$ integrieren. Es ist dann

$$F = \frac{b}{a} \left[\frac{x}{2} \sqrt{a^2 - x^2} + \frac{a^2}{2} \text{ arc sin } \left(\frac{x}{a} \right) \right]_o^a = \frac{b}{a} \left[\frac{a}{2} \sqrt{a^2 - a^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{a^2}{2} \text{ arc sin } 1 \right] = \frac{b}{a} \cdot \frac{a^2}{2} \cdot \frac{\pi}{2} = \frac{a b \pi}{4}.$$

Der Inhalt der ganzen Ellipse ist viermal so groß, also gleich $\pi \cdot a \cdot b$. Ist $a = b = r$, geht also die Ellipse in einen Kreis über, so wird $F = \pi r^2$.

3. Eine Kurve, die häufig bei naturwissenschaftlichen Problemen in Frage kommt, ist die gleichseitige Hyperbel. Wir sahen auf S. 296, daß die Gleichung dieser Kurve, bezogen auf ihre Asymptoten, lautet:

$$x \cdot y = k. \text{ Dann ist } y = \frac{k}{x} \text{ und}$$

$$F = \int y\, dx = \int \frac{k}{x} \cdot dx = k \ln x.$$

Will man also die Fläche ACDB berechnen (Fig. 169), wo $OD = a$, $OB = b$ ist, so ergibt sich

$$F = k \Big[\ln x\Big]_b^a = k \Big[\ln a - \ln b\Big] = k \ln \left(\frac{a}{b}\right),$$ da der Logarithmus eines Quotienten gleich ist der Differenz des Logarithmus des Zählers und des Logarithmus des Nenners.

4. Wir haben oben die Parabel $y^2 = 2px$ behandelt. In ähnlicher Weise lassen sich alle anderen Kurven berechnen, deren Gleichung von der Form $y^a = 2px^b$ ist. Man nennt die so definierten Kurven **verallgemeinerte Parabeln**. Wir wollen irgendeine von ihnen untersuchen, z. B. $y^3 = 2px^4$.

Hier ist $y = \sqrt[3]{2px^4}$. Also $F = \int y\, dx = \int \sqrt[3]{2p}\, \sqrt[3]{x^4} \cdot dx = \sqrt[3]{2p} \int x^{\frac{4}{3}}\, dx.$

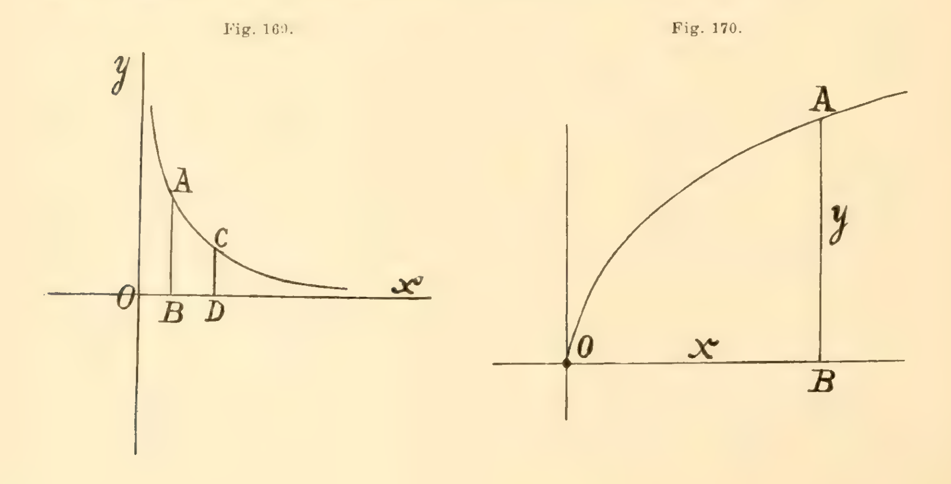
Nun ist $\int x^{\frac{4}{3}}\, dx = \frac{3}{7}\, x^{\frac{7}{3}} = \frac{3}{7} \cdot x^2 \sqrt[3]{x}.$

Demnach wird $F = \frac{3}{7} x^2 \sqrt[3]{2px} = \frac{3}{7} x \sqrt[3]{2px^4}.$

Da nun $\sqrt[3]{2px^4} = y$ ist, so wird $F = \frac{3}{7} x \cdot y.$

Diese verhältnismäßig einfache Formel stellt den Inhalt F der von der Parabel $y^3 = 2px^4$ begrenzten Fläche OAB dar (Fig. 170).

Fig. 169. Fig. 170.

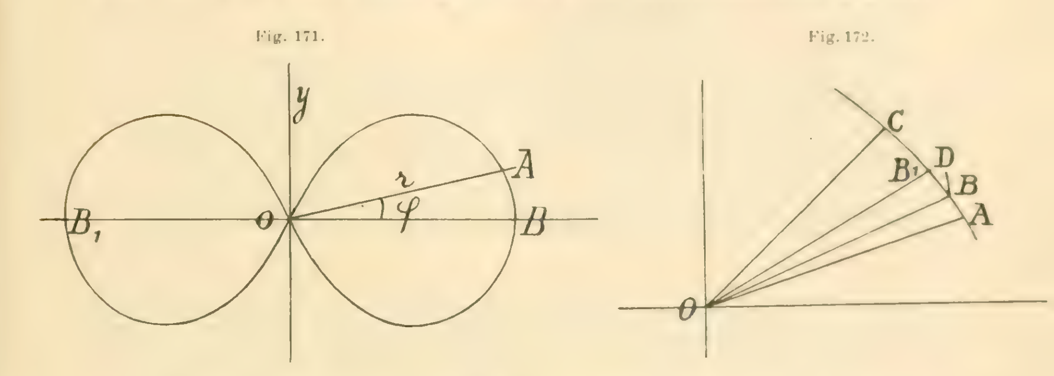


5. Zum Schluß wollen wir, um die Bequemlichkeit zu zeigen, mit der man mittels der Integralrechnung selbst schwierigere Fragen löst, die Fläche berechnen, die von der Lemniscate gebildet wird. Die Gestalt der Lemniscate zeigt Fig. 171. Ihre Gleichung, die wir hier als gegeben voraussetzen, lautet

$$r^2 = a^2 \cos(2\varphi).$$

Hier ist die Gleichung in Polarcoordinaten dargestellt. r ist der Radiusvektor OA, φ ist der Winkel, den der Radiusvektor OA mit der x-Achse bildet. Die Gleichung erlaubt, für einen gegebenen Winkel φ den zugehörigen Radiusvektor r zu berechnen. Für $\varphi = 0$ ergibt sich $\cos 2\varphi = 1$ und $r^2 = a^2$, d. h. a ist gleich OB oder OB_1. Für $\varphi = 45^0$ ist $\cos(2\varphi) = 0$ und $r = 0$, d. h. die Kurve geht durch den Koordinatenanfangspunkt.

Fig. 171. Fig. 172.



Wir müssen nun, bevor wir die vorliegende spezielle Aufgabe lösen, erst die allgemeinere auffinden, aus der Gleichung einer Kurve in Polarkoordinaten den von ihrem Radiusvektor beschriebenen Flächeninhalt OABCO zu berechnen (Fig. 172).

Betrachten wir ein Flächenstück zwischen den beiden benachbarten Punkten B und B_1, so kann man BOB_1 als Teil eines Kreises auffassen, falls B und B_1 hinreichend nahe beieinander liegen. Der Inhalt des Kreissektors ist aber gleich $\frac{1}{2} r^2 . \varphi$, wo φ der Zentriwinkel ist. Hier ist $\varphi = \Delta\varphi$, so daß $BOB_1 = \frac{1}{2} r^2 . \Delta\varphi$ wird. Eigentlich ist $OBD = \frac{1}{2} r^2 \Delta\varphi$, da wir das Dreieck BDB_1 als unendlich kleine Größe höherer Ordnung vernachlässigen können, sobald der Sektor B_1OB unendlich klein, $\Delta\varphi$ also gleich dem Element des Winkels $d\varphi$ wird. Dann wird das Flächenelement $dF = \frac{1}{2} r^2 . d\varphi$ und die Fläche F zwischen den Grenzen φ_1 und φ_2:

$$F = \frac{1}{2} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} r^2 . d\varphi.$$

Sobald man also r als Funktion von φ kennt, ist es nach dieser Gleichung möglich, F zu bestimmen.

Der Inhalt der Lemniscate.

Wir kehren zu unserer Aufgabe zurück.

Es war $r^2 = a^2 \cos(2\varphi)$.

Also ist $F = \frac{1}{2}\int a^2 \cos(2\varphi)\, d\varphi$.

Setzt man $2\varphi = t$ und $d\varphi = \frac{1}{2} dt$, so wird

$$\int \cos(2\varphi)\, d\varphi = \frac{1}{2}\int \cos t \,.\, dt = \frac{1}{2}\sin t = \frac{1}{2}\sin(2\varphi).$$

Folglich ist $F = \frac{a^2}{4}\Big[\sin(2\varphi)\Big]_{\varphi_1}^{\varphi_2}$.

Wir berechnen jetzt F innerhalb des I. Quadranten (Fig. 171). Die Grenzen sind hier offenbar $\varphi = 0$ und $\varphi = 45^0$.

Also wird $\frac{a^2}{4}\Big[\sin(2\varphi)\Big]_{\varphi_1 = 0}^{\varphi_2 = 45^0} = \frac{a^2}{4}\Big(\sin(90^0) - \sin 0^0\Big) = \frac{a^2}{4}$.

Der Inhalt der ganzen Lemniscate ist 4mal so groß, also $J = a^2$.

Noch in einem andern Fall ist es möglich, die Berechnung einer Fläche statt durch doppelte Integration durch ein einfaches Integral zu lösen, nämlich bei der Berechnung der Mantelfläche eines Rotationskörpers.

Fig. 173.

Es sei in Fig. 173 CG die Kurve $y = f(x)$, durch deren Rotation um die x-Achse der zu berechnende Körper gebildet wird. Dann ist die Mantelfläche des Kegelstumpfes ABCD gleich

$$\pi\,(AE + CF) \,.\, AC.$$

Hier ist $AE = y$, $CF = y + \Delta y$; $AC = \Delta L$.

ΔL ist die Länge des Kurvenstücks AC. Rücken die Punkte A und C unendlich nahe aneinander, so wird $M(ABCD) = dM$, also das Element des Mantels. Δy wird dann gleich dy und $\Delta L = dl$.

Folglich wird $dM = \pi \,.\, (y + y + dy) \,.\, dl = 2\pi y \,.\, dl$, unter Vernachlässigung der unendlich kleinen Größe zweiter Ordnung $dl \,.\, dy$.

Die Integration ergibt

$$M = 2\pi \int y\, dl.$$

Ist $y = f(x)$, so muß man zur Ausführung der Integration dl ebenfalls als Funktion von x darstellen. Wie wir bereits oben sahen, ist $dl = \sqrt{dx^2 + dy^2}$.

Beispiel: Die rotierende Kurve sei eine Parabel: $y^2 = 2px$.

Dann ist $M = 2\pi \int y\, dl = 2\pi \int \sqrt{2px}\, dl$.

$dl^2 = dx^2 + dy^2 = dx^2 + \frac{p^2}{y^2}\, dx^2$; da $2y\,dy = 2p\,dx$ und

folglich $dy = \frac{p}{y} . dx$ ist. Weiterhin wird

$$dl^2 = \left(\frac{p^2}{y^2} + 1\right) dx^2 = \frac{(p^2 + y^2)}{y^2}\, dx^2$$

$$dl = \frac{dx}{y} \sqrt{p^2 + y^2}.\ \text{Demnach wird}$$

$$M = 2\pi \int y\, dl = 2\pi \int \sqrt{p^2 + y^2}\, dx = 2\pi \int \sqrt{p^2 + 2px}\, .dx.$$

Zur Lösung dieses Integrals, in dem jetzt nur noch x unter dem Integralzeichen vorkommt, setzt man $\sqrt{p^2 + 2px} = t$.

Dann ist $p^2 + 2px = t^2$ und $2p\,dx = 2t\,dt$ oder $dx = \frac{t}{p} . dt$.

Folglich wird

$$\int \sqrt{p^2 + 2px}\, .\, dx = \int t\, .\, \frac{t}{p}\, dt = \int \frac{t^2}{p} . dt = \frac{1}{3p}\, t^3 = \frac{1}{3p} \sqrt{(p^2 + 2px)^3}.$$

Demnach wird die Mantelfläche des Rotationsparaboloids:

$$M = \frac{2\pi}{3p} \left[\sqrt{(p^2 + 2px)^3}\right]_{x_1}^{x_2} = \frac{2\pi}{3p} \left[\sqrt{(p^2 + y^2)^3}\right]_{y_1}^{y_2}.$$

Berechnung des Volums von Rotationskörpern.

Die Berechnung des Volums eines Körpers erfordert im allgemeinen Fall eine dreifache Integration. Im Falle von Rotationskörpern jedoch, d. h. solchen Körpern, die durch Rotation einer Kurve $y = f(x)$ um die x-Achse entstanden sind, läßt sich die Berechnung auf eine einfache Integration zurückführen. Es wird nämlich (Fig. 174) das Volum des Kegelstumpfes $BCB_2C_2 = \frac{\pi}{2} (BB_1{}^2 + CC_1{}^2) . B_1C_1$. BB_1 ist aber $= y$; $CC_1 = y + \Delta y$; und $B_1C_1 = dx$.

Folglich $BCB_2C_2 = \Delta V = \frac{\pi}{2} (y^2 + (y + \Delta y)^2) \Delta x$.

Geht man jetzt zur Grenze über, so wird unter Vernachlässigung von unendlich kleinen Größen höherer Ordnung

$$dV = \frac{\pi}{2} . 2y^2 . dx.$$

Folglich $V = \pi \int y^2 dx$.

Beispiele: Es soll der Inhalt V der Kugelkalotte AA^1BB^1 (Fig. 175) zwischen den x Werten $OC = x_1$ und $OD = x_2$ berechnet werden.

Da die Kugelkalotte durch Rotieren des Kreisstückes AB um die x-Achse entstanden ist, so müssen wir in der Gleichung $V = \pi \int y^2 . dx$ den Wert von y^2 aus der Gleichung des Kreises berechnen. Es ist $x^2 + y^2 = r^2$, wo r der Radius ist.

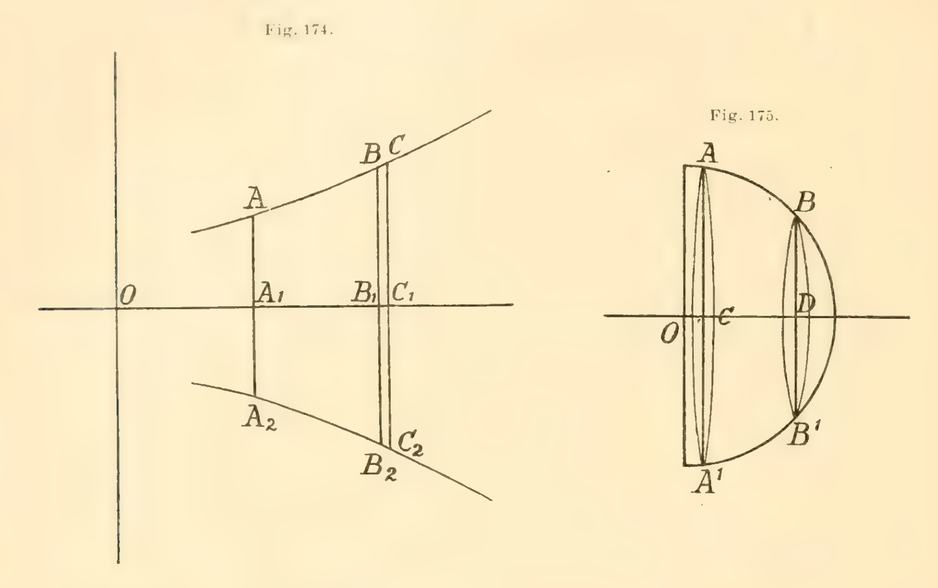


Fig. 174.

Fig. 175.

Also $y^2 = r^2 - x^2$; und

$$\pi \int y^2 dx = \pi \int (r^2 - x^2) dx = \pi \left[\int r^2 dx - \int x^2 dx\right] =$$
$$\pi \left[r^2 . x - \frac{1}{3} x^3\right].$$

Zwischen den Grenzen x_1 und x_2 wird folglich

$$V = \pi \left[r^2 x - \frac{1}{3} x^3\right]_{x_1}^{x_2} = \pi \left[r^2 (x_2 - x_1) - \frac{1}{3} (x^3_2 - x_1{}^3)\right].$$

Ist $x_2 = r$ und $x_1 = 0$, so wird die Kalotte gleich der Halbkugel:

$$V = \pi \left[r^2 . r - \frac{1}{3} r^3\right] = \frac{2}{3} \pi r^3.$$

Die Vollkugel hat den doppelten Inhalt $V = \frac{4}{3} \pi r^3$.

Man kann den Inhalt der Vollkugel auch direkt finden, wenn man zwischen $x_1 = - r$ und $x_2 = + r$ integriert.

Es wird

$$V = \pi \left[r^2 (+ r + r) - \frac{1}{3} (r^3 + r^3)\right] = \pi (2 r^3 - \frac{2}{3} r^3) = \frac{4}{3} \pi r^3.$$

In ähnlich einfacher Weise ergeben sich die Inhalte anderer Rotationskörper, so des Rotationsellipsoides und des Paraboloides.

Da bei diesen Körpern y^2 eine rationale Funktion von x ist, so ist $V = \pi \int y^2 dx$ stets ein leicht lösbares Integral.

Daraus ergibt sich die bequemere Berechnung der Volumninhalte von Rotationskörpern verglichen mit den oben dargelegten Berechnungen von Kurvenlängen, Oberflächen etc.

VI. Kapitel.

Bestimmte Integrale.

Wir hatten schon früher bei den geometrischen und physikalisch-chemischen Anwendungen zahlreiche bestimmte Integrale berechnet. Dies geschah, indem wir in die Funktion, die wir durch Integration gefunden hatten, die Grenzwerte einsetzten. In einer Reihe von Fällen will man aber ein bestimmtes Integral kennen, ohne daß es möglich ist, das unbestimmte Integral aufzufinden; sei es, weil die Integration nicht ausführbar ist oder weil auch die zu integrierende Funktion nur näherungsweise als empirische Formel bekannt ist. In diesen Fällen hilft man sich durch sogenannte Näherungsmethoden, mittels deren man das bestimmte Integral innerhalb der festgesetzten Grenzen berechnen kann, ohne seinen algebraischen Ausdruck zu kennen.

Bevor wir die wichtigsten der hierfür in Betracht kommenden Methoden besprechen, wollen wir kurz noch den Fall erledigen, daß eine Differentialfunktion an den Grenzen oder zwischen den Grenzen, innerhalb deren sie integriert werden soll, unstetig wird, d. h. den Wert ∞ annimmt. In solchen Fällen kann das Integral trotzdem einen endlichen Wert annehmen. Praktisch ist es stets von größter Bedeutung, solche Unstetigkeitsstellen der Differentialfunktion zu beachten, da der Wert eines bestimmten Integrals vollkommen falsch werden kann, wenn man über solche Stellen nach den gewöhnlichen Regeln hinweg integriert.

Wir betrachten zunächst das Integral $\int_a^b \frac{dx}{\sqrt{b-x}}$.

Für $x = b$ wird $\sqrt{b-x} = 0$ und folglich $f'(x) = \frac{1}{\sqrt{b-x}} = \infty$.

Für den Punkt $x = b$ ist also die Integration nicht gültig. Trotzdem hat jedoch das Integral zwischen den Grenzen b und a einen endlichen Wert. Statt bis b zu integrieren, führt man die Integration bis $b - \beta$ aus, wo β beliebig klein und im Grenzfall $= 0$ wird.

Dann ist $\underset{[\lim \beta = 0]}{\int_a^{b-\beta}} f'(x)\,dx = \int_a^b f'(x)\,dx$.

Es ist nun $\int \frac{dx}{\sqrt{b-x}} = -2\sqrt{b-x}$ (vgl. Formelsammlung).

Folglich wird $\int\limits_a^{b-\beta} \frac{dx}{\sqrt{b-x}} = \lim\limits_{\beta=0} -2\left[\sqrt{b-x}\right]_a^{b-\beta} =$

$$\lim_{\beta=0} -2\left[\sqrt{b-b+\beta} - \sqrt{b-a}\right] = +2\sqrt{b-a} - \lim_{\beta=0} 2\sqrt{\beta}.$$

Da nun $\lim\limits_{\beta=0} 2\sqrt{\beta} = 0$ ist, so wird

$$\int_a^b \frac{dx}{\sqrt{b-x}} = 2\sqrt{b-a}.$$

Geometrisch läßt sich dieses Resultat durch die Fig. 176 darstellen. Hier wird für $x = b = OB$: $y = \infty$, d. h. die Kurve verliert sich ins Unendliche. Trotzdem wird der durch das Integral $\int\limits_a^b f'(x)\,dx$ dargestellte Flächeninhalt CABU nicht unendlich groß, sondern bleibt eine endliche Größe.

Fig. 176.

Wenn die Kurve auf der anderen Seite von BU weiter verläuft und man z. B. zwischen den Grenzen OD und OA integrieren wollte, ohne die Unstetigkeitsstelle $x = b$ zu beachten, so erhielte man unter Umständen ganz falsche Resultate.

Wir wählen, da das obige Beispiel zu imaginären Werten führt, für $x > b$, die Kurve $y = \frac{1}{x^3}$.

Für $x = 0$ ist hier $y = \frac{1}{0} = \infty$. Es ist

$$\int y\,dx = \int \frac{dx}{x^3} = -\frac{1}{2x^2}.$$

Es soll jetzt das bestimmte Integral $\int\limits_{-2}^{+1} \frac{dx}{x^3}$ berechnet werden. Setzte man, ohne die Unstetigkeit $x = 0$ zu berücksichtigen, $\int\limits_{-2}^{+1} \frac{dx}{x^3} = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{x^2}\right]_{-2}^{+1}$, so erhielte man $-\frac{1}{2}\left[\frac{1}{x^2}\right]_{-2}^{+1} = -\frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{4}\right) = -\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4} = -\frac{3}{8}$.

Dies Resultat kann jedoch vollkommen falsch sein. Den richtigen Wert des bestimmten Integrals erhält man stets, indem man das Integral in die Summe zweier bestimmter Integrale zerlegt, die von der oberen und von der unteren Grenze aus bis zu der Unstetigkeitsstelle reichen. Dies ist nach S. 368 erlaubt.

Es wird $\int\limits_{-2}^{+1} f'(x)\,dx = \int\limits_{-2}^{0} f'(x)\,dx + \int\limits_{0}^{+1} f'(x)\,dx.$

Jedes einzelne dieser an ihrer Grenze $x = 0$ unstetigen Integrale wird jetzt, wie oben angegeben, integriert:

$\int\limits_{-2}^{0} f'(x)\,dx = \int\limits_{-2}^{-\alpha} f'(x)\,dx$, wo α eine beliebig kleine Zahl ist.

Es wird

$$\int\limits_{-2}^{-\alpha} f'(x)\,dx = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{x^2}\right]_{-2}^{-\alpha} = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{4}\right] = \frac{1}{8} - \infty, \text{ da } \left[\frac{1}{\alpha^2}\right]_{\lim \alpha = 0} = \infty.$$

Ferner wird $\int\limits_{0}^{+1} f'(x)\,dx = \int\limits_{\beta}^{+1} f'(x)\,dx$, wo β eine beliebig kleine Zahl ist.

Also $\int\limits_{0}^{+1} f'(x)\,dx = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{x^2}\right]_{\beta}^{+1} = -\frac{1}{2}\left[1 - \frac{1}{\beta^2}\right]_{\lim \beta = 0} = -\frac{1}{2} + \infty.$

Folglich wird $\int\limits_{-2}^{+1} \frac{dx}{x^3} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{8} - \infty + \infty = -\infty + \infty - \frac{3}{8}.$

Dies ist jedoch ein unbestimmter Ausdruck; da aber hier sowohl $+\infty$ wie $-\infty$ durch Unstetwerden derselben Funktion $\frac{1}{x^3}$ entstanden sind, so heben sie sich auf und es wird $\int\limits_{-2}^{+1} \frac{dx}{x^3} = -\frac{3}{8}$, also derselbe Wert wie oben.

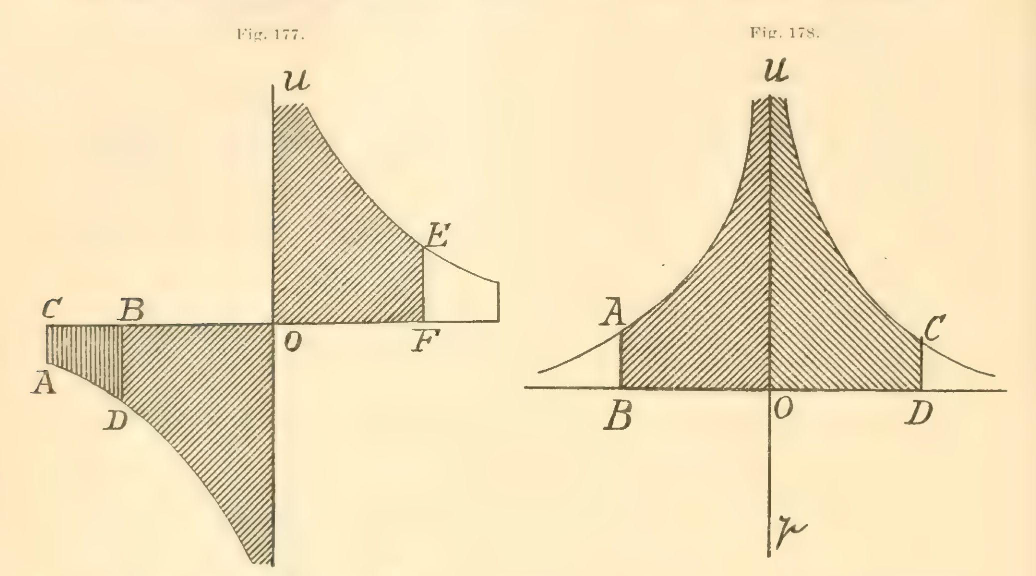
In anderen Fällen, z. B. wenn $y = \frac{1}{x^2}$, erhält man jedoch beim Integrieren über die Unstetigkeitsstelle $x = 0$ hinweg falsche Werte.

$\int\limits_{-1}^{+2} \frac{dx}{x^2}$ ergibt, wie man leicht bestätigen kann, ohne Beachtung der Unstetigkeit, den falschen Wert $-\frac{3}{2}$.

Führt man jedoch die oben angegebene Zerlegung durch, so erhält man:

$$\int\limits_{-1}^{+2} \frac{dx}{x^2} = \int\limits_{-1}^{-a} \frac{dx}{x^2} + \int\limits_{b}^{+2} \frac{dx}{x^2} = \left[-\frac{1}{x}\right]_{-1}^{-a} + \left[-\frac{1}{x}\right]_{+b}^{+2} = \lim_{a=0} \frac{1}{a} - 1 - \frac{1}{2} + \lim_{b=0} \frac{1}{b} = \infty$$

Hier wird also der Wert der bestimmten Integrale unendlich groß. Das Beispiel $y = \frac{1}{x^3}$ erläutert Fig. 177, das Beispiel $y = \frac{1}{x^2}$ Fig. 178. Die gestrichelten Teile bezeichnen den Wert des bestimmten Integrals.



Man sieht, daß dies in Fig. 178 unendlich groß ist. In Fig. 177 heben sich die Teile UOEF und VOBD gegenseitig auf, da OF = OB. Nur der Teil BDCA stellt den Wert des Integrals dar $= -\frac{3}{8}$.

Näherungsmethoden.

Eine häufig angewendete Methode zur angenäherten Berechnung eines bestimmten Integrals besteht darin, daß man die Differentialfunktion in Reihen entwickelt und gliedweise integriert. Ist nämlich eine Funktion als Reihe entwickelbar, also $f'(x) = \varphi(x) + \varphi_1(x) + \varphi_2(x) + \ldots + \varphi_{n-1}(x)$, so läßt sich der Satz beweisen, daß das Integral dieser Reihe konvergent ist, falls die Reihe selbst konvergiert. Meistens ist solche Konvergenz der Reihe nur vorhanden, falls die x-Werte sich innerhalb bestimmter Grenzen halten, so daß die Integration durch die gliedweise Integration einer konvergenten Reihe zur Lösung bestimmter Integrale, nicht aber zur Lösung unbestimmter Integrale von Nutzen ist. Es ergibt sich:

$$\int_b^a f'(x)\,dx = \int_b^a \varphi(x)\,dx + \int_b^a \varphi_1(x)\,dx + \int_b^a \varphi_2(x)\,dx + \ldots + \int \varphi_{n-1}(x)\,dx.$$

Als Beispiel betrachten wir das Integral

$$\int \frac{dx}{1+x^2} = ?$$

Nach 12, S. 372, ist $\int \frac{dx}{1+x^2} = \text{arc tg } x.$

Andrerseits läßt sich $\frac{1}{1+x^2}$ in Reihen entwickeln, falls $x < 1$ (s. S. 343).

Es wird $\frac{1}{1+x^2} = (1+x^2)^{-1} = 1 - x^2 + x^4 - x^6 + x^8 \ldots$ (nach dem binomischen Lehrsatz). Daraus folgt:

$$\int \frac{dx}{1+x^2} = \int dx - \int x^2\,dx + \int x^4\,dx - \int x^6\,dx + \int x^8\,dx - \ldots + C.$$

Und weiterhin

$$\text{arc tg } x = x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} - \frac{x^7}{7} + \frac{x^9}{9} \ldots + C.$$

Wenn $x = 0$ ist, so ist auch arc tg $x = 0$. Also ist die Konstante $C = 0$. Demnach ergibt sich die bereits von *Leibniz* entwickelte Reihe:

$$\text{arc tg } x = x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} - \frac{x^7}{7} + \frac{x^9}{9} \ldots$$

Ihre Bedeutung liegt vor allem darin, daß sie eine bequeme Berechnung der Zahl π gestattet. Ist nämlich $x = 1$, so wird arc tg $1 = \frac{\pi}{4}$, d. h. der Bogen, dessen tg $= 1$ ist, entspricht einem Winkel von 45°. Es ergibt sich also:

$$\text{arc tg } 1 = \frac{\pi}{4} = 1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \frac{1}{9} \ldots$$

In ähnlicher Weise lassen sich offenbar alle Integrale näherungsweise berechnen, die nach dem binomischen Lehrsatz in Reihen entwickelbar sind, immer unter der Voraussetzung, daß die vorgelegte Reihe innerhalb der Integrationsgrenzen konvergent ist.

Als Beispiel sei noch weiterhin die Integration von $\int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}}$ angeführt.

Es wird $\frac{1}{\sqrt{1-x^2}} = (1-x^2)^{-\frac{1}{2}}$. Dies gibt nach dem binomischen Lehrsatz:

$$(1-x^2)^{-\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{x^2}{1} + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{x^4}{2!} + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{x^6}{3!} + \ldots$$

Folglich wird:

$$\int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \int dx + \frac{1}{2}\int x^2\,dx + \frac{3}{8}\int x^4\,dx + \frac{5}{16}\int x^6\,dx + \ldots + C$$

$$= x + \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{3}x^3 + \frac{3}{8}\cdot\frac{1}{5}x^5 + \frac{5}{16}\cdot\frac{1}{7}x^7 + \ldots + C.$$

Da nun $\int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \text{arc}\sin x$ (vgl. S. 372), so wird

$$\text{arc}\sin x = x + \frac{1}{6}x^3 + \frac{3}{40}x^5 + \frac{5}{112}x^7 + \ldots + C.$$

Auch diese Entwicklung gilt selbstverständlich nur, solange die Reihenentwicklung $(1-x^2)^{-\frac{1}{2}}$ konvergent ist, also für $-1 < x < +1$.

Für $x = \frac{1}{2}$ wird $\text{arc}\sin x = \frac{\pi}{6}$. Ist nämlich $\sin x = \frac{1}{2}$, so ist $\text{arc}\sin\frac{1}{2}$ der Bogen, der einem Winkel von 30° entspricht. Andrerseits ist der ganze Kreisbogen $360^0 = 2\pi$. Folglich entspricht dem Bogen von 30° ein Wert von $\frac{2\pi}{12} = \frac{\pi}{6}$.

Es wird also in obiger Gleichung:

$$\frac{\pi}{6} = \frac{1}{2} + \frac{1}{6}\cdot\frac{1}{8} + \frac{3}{40}\cdot\frac{1}{2^5} + \frac{5}{112}\cdot\frac{1}{2^7} + \ldots$$

Die Konstante C ergibt sich in ähnlicher Ableitung wie oben gleich Null, da $\text{arc}\sin 0 = 0$ ist.

Die hier entwickelte Reihe für $\frac{\pi}{6}$ ist stark konvergent und sehr geeignet, um π zu berechnen.

Es ergibt sich $\frac{\pi}{6} =$

$$\begin{array}{r} 0{,}5 \\ +\,0{,}020833 \\ +\,0{,}002248 \\ +\,0{,}000334 \\ \hline 0{,}523415 \end{array}$$

Also $\pi = 6 \times 0{,}523415 = 3{,}14049$.

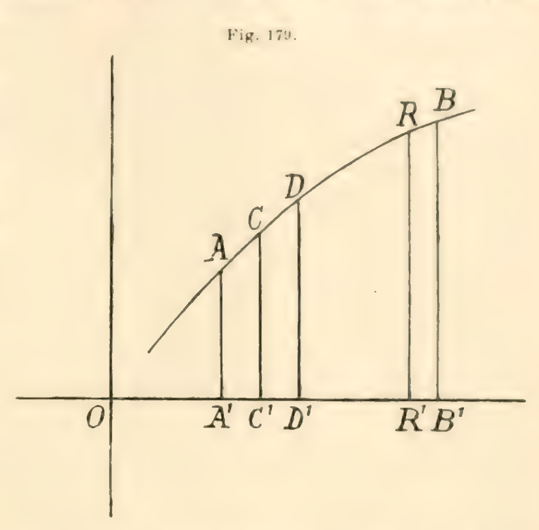
Dieser Wert ist bereits sehr genau ($\pi = 3{,}14159$).

Die Teilung des bestimmten Integrals in gleiche Intervalle.

Wir wenden uns jetzt der für bestimmte Integrale wichtigsten Näherungsmethode zu. Sie ist praktisch von größter Bedeutung.

Der Wert des Integrals $\int_a^b f'(x)\,dx$ läßt sich als der Inhalt des Flächenstückes $AA'BB'$ betrachten (Fig. 179). Wie wir früher sahen, ist hier $f'(x) = y$ und $f'(x)\,dx$ der Inhalt eines Flächenstreifens $ACA'C'$, wenn $A'C' = dx$ wird. Ist nun die Funktion $f'(x)$ nur durch eine Reihe von zueinander gehörigen Werten von x und $f'(x)$ gegeben, so daß man nicht $\int_a^b f'(x)\,dx$ bilden kann, so kann man näherungsweise den Wert der Fläche $AA'BB'$ ermitteln, wenn man die ganze Fläche in eine Reihe von Trapezen $ACA'C'$, $CC'DD'$ etc. zerteilt, den Inhalt jedes einzelnen Trapezes ausrechnet und dann die Summe der Inhalte bildet. Es ist $ACA'C' = A'C' \cdot \frac{AA' + CC'}{2}$ oder wenn man $A'C'$ mit h und AA' mit y_1, CC' mit y_2 bezeichnet:

Fig. 179.



$$ACA'C' = \frac{h}{2}(y + y_1).$$

Macht man die Höhe aller Trapeze gleich groß, teilt man mit anderen Worten das Intervall der Abszisse von b bis a in n gleiche Teile, so daß $h = \frac{b - a}{n}$ ist, so erhält man für $CC'DD'$:

$$CC'DD' = \frac{h}{2}(y_1 + y_2)$$

In dieser Weise fährt man fort. Das letzte Trapez $RR'BB'$ hat den Inhalt:

$$RR'BB' = \frac{h}{2}(y_{n-1} + y_n).$$

Addiert man jetzt alle Trapeze, so erhält man

$$AA'BB' = \int_a^b y\,dx = \frac{h}{2}(y + 2y_1 + 2y_2 + \ldots + 2y_{n-1} + y_n).$$

Oder da $y = f'(a)$ und $y_n = f'(b)$ ist, ferner $y_1 = f'(a+h)$ etc.:

$$\int_a^b f'(x)\,dx = \int_a^b y\,dx = \frac{h}{2}[f'(a) + 2f'(a+h) + 2f'(a+2h) + \ldots + 2f'(b-h) + f'(b)].$$

In je mehr Streifen die Fläche zerteilt wird, je kleiner also h ist, um so mehr wird sich das so berechnete Integral seinem wirklichen Werte nähern.

Beispiele:

Es soll berechnet werden $\int_0^1 \frac{dx}{1+x^2} = ?$ Es ist (vgl. S. 372)

$$\int_0^1 \frac{dx}{1+x^2} = \Big[\text{arc tg } x\Big]_0^1 = \text{arc tg } 1 = \frac{\pi}{4},$$ da der Bogen, dessen $\text{tg} = 1$ ist, einem Winkel von 45^0 entspricht. Folglich ist der Bogen gleich $\frac{\pi}{4}$.

Daraus ergibt sich $f'(a) = f'(0) = \left[\frac{1}{1+x^2}\right]_{x=0} = 1.$

Der Endwert $f'(b)$ wird gleich $= \left[\frac{1}{1+x^2}\right]_{x=1} = \frac{1}{2}.$

Wenn wir jetzt das ganze Integral zwischen den Grenzen 1 und 0 in 10 Teile einteilen, so wird die Breite h jedes Streifens gleich $\frac{1}{10}$. Angewendet auf die entwickelte Formel ergibt sich:

$$\int_0^1 f'(x)\,dx = \int_0^1 \frac{dx}{1+x^2} = \frac{h}{2}\left[f'(0) + 2f'\left(\frac{1}{10}\right) + 2f'\left(\frac{2}{10}\right) + 2f'\left(\frac{3}{10}\right) + \ldots \right.$$

$$\left. + 2f'\left(\frac{9}{10}\right) + f'(1)\right] =$$

$$\frac{1}{20}\left[1 + \frac{2}{1+\left(\frac{1}{10}\right)^2} + \frac{2}{1+\left(\frac{2}{10}\right)^2} + \frac{2}{1+\left(\frac{3}{10}\right)^2} + \frac{2}{1+\left(\frac{4}{10}\right)^2} + \ldots \right.$$

$$\left. + \frac{2}{1+\left(\frac{9}{10}\right)^2} + \frac{1}{2}\right].$$

Oder

$$\frac{\pi}{4} = \frac{1}{20}\left(1 + \frac{200}{101} + \frac{200}{104} + \frac{200}{109} + \frac{200}{116} + \frac{200}{125} + \frac{200}{136} + \frac{200}{149} + \right.$$

$$\left. + \frac{200}{164} + \frac{200}{181} + \frac{1}{2}\right).$$

Dies ausgerechnet gibt für die Klammer:

$$
\begin{aligned}
1 &= 1 \\
\frac{200}{101} &= 1{,}980198 \\
\frac{200}{104} &= 1{,}923077 \\
\frac{200}{109} &= 1{,}834862 \\
\frac{200}{116} &= 1{,}724138 \\
\frac{200}{125} &= 1{,}600000 \\
\frac{200}{136} &= 1{,}470588 \\
\frac{200}{149} &= 1{,}342282 \\
\frac{200}{164} &= 1{,}219512 \\
\frac{200}{181} &= 1{,}104972 \\
\frac{1}{2} &= 0{,}5 \\
\hline
\text{Summe} &= 15{,}699629
\end{aligned}
$$

Also wird $\frac{\pi}{4} = \frac{1}{20} \cdot 15{\cdot}699629$.

Und $\pi = \frac{1}{5} \cdot 15{\cdot}699629 = 3{\cdot}1399258$.

Dieser Ausdruck ist bis auf 0·0016667 bereits genau. Man könnte ihn natürlich durch Zerteilen des Integrals in kleinere Trapeze noch beliebig genauer berechnen. Auch könnte man in ähnlicher Weise, wie wir hier durch das Ziehen von Sehnen zwischen je zwei Kurvenpunkten, eine der wirklichen Fläche eingeschriebene berechnet haben, eine der wirklichen Fläche umschriebene berechnen durch das Ziehen von Tangenten. Diese Fläche würde sich der wirklichen noch bedeutend mehr anschmiegen, also bei geringerer Zahl von Streifen bereits exaktere Ergebnisse liefern. Wir verzichten hier aber auf die nähere Durchführung, da es eine ebenso bequeme und weit genauere Methode gibt, nämlich die

Simpsonsche Regel.

Bei dem oben dargelegten Verfahren hatten wir die Kurve $y = f(x)$ durch eine gebrochene Linie, also durch eine Kurve erster Ordnung er-

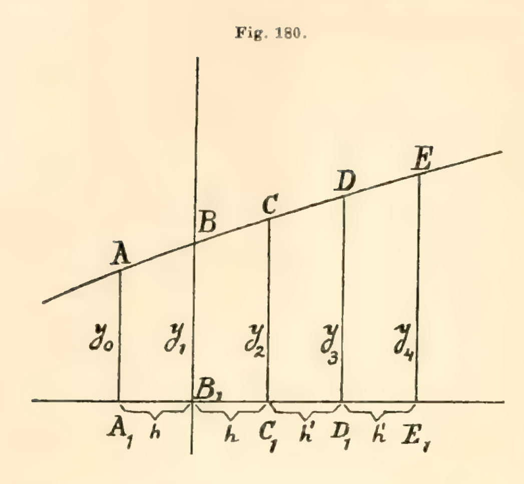


Fig. 180.

setzt. Viel größer muß offenbar die Genauigkeit sein, wenn wir die Kurve $x = f(x)$ stückweise durch passend gewählte Teile von Kurven höherer Ordnung ersetzen.

Hierzu erweist sich am geeignetsten die Kurve

$$y = ax^2 + bx + c,$$

durch welche eine Parabel dargestellt wird. Wir fassen jetzt (Fig. 180) je zwei Streifen zusammen und bestimmen den Inhalt von $AA_1CC_1 = \int_{-h}^{+h} y\,.\,dx$, wo h die Breite des Streifens ist, und BB_1 als die y-Achse betrachtet wird. Man kennt hier $y_0 = AA_1$ für $x_0 = -h$; $y_1 = BB_1$ für $x_1 = o$; und $y_2 = CC_1$ für $x_2 = +h$. Es soll jetzt die Parabel durch die drei bekannten Punkte der Kurve $y = f(x)$ gelegt werden, d. h. es soll sein:

$$\begin{aligned}
y_0 &= ah^2 - bh + c \quad (\text{für } y_0;\ x_1 = -h).\\
y_1 &= \qquad\qquad\ + c \quad (\text{für } y_1;\ x_1 = o).\\
y_2 &= ah^2 + bh + c \quad (\text{für } y_2;\ x_2 = +h).
\end{aligned}$$

Hieraus berechnet man die Konstanten a, b und c der Parabel, die durch die drei Kurvenpunkte A, B und C geht. Es wird

$$a = \frac{y_0 - 2y_1 + y_2}{2h^2}$$

$$b = \frac{-y_0 + y_2}{2h}$$

$$c = y_1.$$

Jetzt berechnen wir AA_1CC_1 so, als ob wir die von der Parabel $y = ax^2 + bx + c$, der x-Achse und AA_1 und CC_1 gebildete Fläche berechnen wollten. Es wird

$$F = AA_1CC_1 = \int_{-h}^{+h}(ax^2 + bx + c)\,dx = \left[\frac{1}{3}ax^3 + \frac{1}{2}bx^2 + cx\right]_{-h}^{+h} =$$

$$\frac{1}{2h^2}\left[(y_0 - 2y_1 + y_2)\frac{x^3}{3} + (-y_0 + y_2)\frac{h\,.\,x^2}{2} + 2h^2y_1x\right]_{-h}^{+h} =$$

$$\frac{1}{2h^2}\left[2(y_0 - 2y_1 + y_2)\frac{h^3}{3} + 4h^3y_1\right] = \frac{h}{3}(y_0 - 2y_1 + y_2 + 6y_1) =$$

$$\frac{h}{3}(y_0 + 4y_1 + y_2).$$

In dieser Formel ist es offenbar ohne Bedeutung, daß B_1 der Nullpunkt des Koordinatensystems ist. Man kann also die ganze Fläche eines bestimmten Integrals in dieser Weise in Stücke zerlegen, die von Parabelbögen begrenzt werden. Das auf $A A_1 C C_1$ folgende Stück hat den Inhalt: $C C_1 D D_1 = \frac{h'}{3}(y_2 + 4 y_3 + y_4)$, wo y_3 dem Wert $x_2 + h'$; y_4 $x_2 + 2h'$ entspricht.

Hat man 2n Streifen gebildet, so wird der Inhalt der beiden letzten Streifen gleich $\frac{h_n}{3}(y_{n-2} + 4_{n-1} + y_{2n})$.

Auf diese Art läßt sich das gesamte Integral berechnen. Zu einer besonders einfachen Formel gelangt man, wenn man $h = h' = \ldots = h_n$ setzt. Dann wird

$$F = \frac{h}{3}(y_0 + 4y_1 + y_2 + y_2 + 4y_3 + y_4 + \ldots + y_{n-2} + 4y_{n-1} + y_{2n})$$

$$= \frac{h}{3}\left[y_0 + 2(y_2 + y_4 + \ldots + y_{n-2}) + 4(y_1 + y_3 + \ldots + y_{n-1}) + y_{2n}\right].$$

Diese Formel ist die sogenannte Simpsonsche Regel. Sie erlaubt ein bestimmtes Integral mit großer Annäherung zu berechnen. Voraussetzung zu seiner Anwendung ist der gleiche Wert des Abstandes h der einzelnen y-Werte voneinander. Ist die obere Grenze des Integrals a, die untere b, so ist $h = \frac{a-b}{2n}$.

Fig. 181.

Beispiel:

Es soll das Flächenstück $P_1 Q_1 P_2 Q_2$ (Fig. 181) einer Ellipse mit den Halbachsen $a = 6$; $b = 4$ berechnet werden innerhalb der Grenzen $OQ_1 = -1$; $OQ_2 = +5$.

Da $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$, so ist $y = \frac{b}{a}\sqrt{a^2 - x^2}$.

Setzt man $b = 4$ und $a = 6$ ein, so wird $y = \frac{2}{3}\sqrt{36 - x^2}$ und

$F = \frac{2}{3}\int_{-1}^{+5}\sqrt{36 - x^2}$. Wir wollen dies Integral nach der Simpsonschen

Regel berechnen, indem wir die Strecke von $x_0 = -1$ bis $x_{2n} = +5$ in 12 Teile zerlegen: also $2n = 12$ und $h = \frac{x_{2n} - x_0}{2n} = \frac{+5+1}{12} = \frac{1}{2}$.

Dann wird für:

$$x_0 = -1; \qquad y_0 = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{36-1}.$$

$$x_1 = -\frac{1}{2}; \qquad y_1 = \frac{2}{3}\sqrt{36-\frac{1}{4}}.$$

$$x_2 = 0; \qquad y_2 = \frac{2}{3}\sqrt{36}.$$

$$x_3 = \frac{1}{2}; \qquad y_3 = \frac{2}{3}\sqrt{36-\frac{1}{4}}.$$

$$x_4 = 1; \qquad y_4 = \frac{2}{3}\sqrt{36-1}.$$

$$x_5 = 1\frac{1}{2}; \qquad y_5 = \frac{2}{3}\sqrt{36-\frac{9}{4}}.$$

$$x_6 = 2; \qquad y_6 = \frac{2}{3}\sqrt{36-4}.$$

$$x_7 = 2\frac{1}{2}; \qquad y_7 = \frac{2}{3}\sqrt{36-\frac{25}{4}}.$$

$$x_8 = 3; \qquad y_8 = \frac{2}{3}\sqrt{36-9}.$$

$$x_9 = 3\frac{1}{2}; \qquad y_9 = \frac{2}{3}\sqrt{36-\frac{49}{4}}.$$

$$x_{10} = 4; \qquad y_{10} = \frac{2}{3}\sqrt{36-16}.$$

$$x_{11} = 4\frac{1}{2}; \qquad y_{11} = \frac{2}{3}\sqrt{36-\frac{81}{4}}.$$

$$x_{12} = 5; \qquad y_{12} = \frac{2}{3}\sqrt{36-25}.$$

Daraus folgt

$$\frac{2}{3}\int_{-1}^{+5}\sqrt{36-x^2} = \frac{2}{3}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{3}\Big(\sqrt{35} + 4\sqrt{35{,}75} + 2\sqrt{36} + 4\sqrt{35{,}75} + 2\sqrt{35} + 4\sqrt{33{,}75} + 2\sqrt{32} + 4\sqrt{29{,}75} + 2\sqrt{27} + 4\sqrt{23{,}75} + 2\sqrt{20} + 4\sqrt{15{,}75} + \sqrt{11}.$$

Ausgerechnet ergibt dies

$$\frac{2}{3}\int_{-1}^{+5}\sqrt{36-x^2} = 21{\cdot}33017924.$$

Der durch direkte Integration gefundene exakte Wert ergibt 21·330439; also eine sehr gute Übereinstimmung.

Als Schluß unserer Betrachtungen über bestimmte Integrale wollen wir noch eine häufig benutzte praktische Regel zur Ausmittlung bestimmter Integrale erwähnen: das Auswägen eines Flächenstückes.

Fig. 182.

Um in Fig. 182 das Integral $\int_a^b y\,dx$ zu ermitteln, schneidet man die Fläche AA'BB' aus und wiegt sie auf einer genauen Wage. Man finde 10·5234 *g*. Dann bestimmt man das Gewicht von 1 *cm*² des Papiers = 2·5342 *g*. Dann ist, wie ohne weiteres klar ist,

$$\int_a^b y\,dx = \frac{10\cdot5234}{2\cdot5342} = 4\cdot15255.$$

Man hat also nichts weiter zu tun, als sich die Kurve $y = f'(x)$ möglichst genau und in möglichst großem Maßstab aufzuzeichnen. Zu achten ist dabei natürlich auf die bei der Zeichnung benutzten Einheiten. Obwohl eine größere Genauigkeit so nicht erzielt werden kann, ist das Verfahren trotzdem in manchen Fällen sehr wohl zu verwenden.

VII. KAPITEL.

Mehrfache Integrale.

Wir hatten das Integral $\int f'(x)\,dx = \int y\,dx$ als die Summe von unendlich vielen, unendlich kleinen Teilen betrachtet, deren jedes gleich $f'(x)\,dx$ ist. Wenn nun diese Summe ebenfalls wieder unendlich klein ist, oder mit anderen Worten das Differential einer zweiten Variabeln dy darstellt, so läßt sich offenbar nochmals über dy integrieren. Ist $\int y\,dx = f(x)$ und ist weiterhin $f(x) = \varphi'(x, y)\,dy$, so lautet das zweite Integral

$$\int \varphi'(x, y)\,dy = \varphi(x, y).$$

Natürlich war hier bereits $f'(x)$ eine Funktion von x und von y, d. h. von zwei Variabeln abhängig. Es ist also:

$$\int\!\!\int f'(x, y)\,dx\,.\,dy = \int dy \int f'(x, y)\,dx = \int \varphi'(x, y)\,.\,dy = \varphi(x, y).$$

Man nennt dies ein Doppelintegral.

Bei der Integration von $\int f'(x, y)\,dx$ wird y als Konstante betrachtet. Ebenfalls natürlich dy. Ebenso auch behandelt man bei der Integration von $\int f'(x, y)\,dy$ sowohl x wie auch dx als konstant. Man kann deshalb das Doppelintegral nach Belieben auflösen, indem man zuerst

über dx und dann über dy oder zuerst über dy und dann über dx integriert. Also

$$\iint f'(x, y)\,dx\,dy = \int dy \int f'(x, y)\,dx = \varphi(x, y). \text{ Oder}$$
$$\iint f'(x, y)\,dx\,dy = \int dx \int f'(x, y)\,dy = \varphi(x, y).$$

Beispiel: Es soll $\iint (ax^2 + by)\,dx\,dy$ gebildet werden.

Es ist

$$\iint (ax^2 + by)\,dx\,.\,dy = \int dy \int (ax^2 + by)\,dx = \int dy\left(\frac{ax^3}{3} + byx\right) =$$
$$= \frac{ayx^3}{3} + \frac{by^2x}{2}.$$

Oder auch

$$\iint (ax^2 + by)\,dx\,.\,dy = \int dx \int (ax^2 + by)\,dy = \int dx\left(ax^2y + \frac{by^2}{2}\right) =$$
$$= \frac{ax^3y}{3} + \frac{by^2x}{2};$$

also dasselbe Resultat wie oben.

Wir wollen noch die Richtigkeit des erhaltenen Wertes durch Differentiation nach dx und dy bestätigen. Es muß sein

$$\frac{d^2\left(\frac{ax^3y}{3} + \frac{by^2x}{2}\right)}{dx\,dy} = ax^2 + by.$$

In der Tat ist

$$\frac{d\left(\frac{ax^3y}{3} + \frac{by^2x}{2}\right)}{dx} = ax^2y + \frac{by^2}{2} \text{ und}$$

$$\frac{d\left(ax^2y + \frac{by^2}{2}\right)}{dy} = ax^2 + by.$$

In ähnlicher Weise lassen sich drei- und mehrfache Integrale definieren und durch sukzessive Integration berechnen. Da der Raum drei von einander unabhängige Koordinaten hat, so kommen besonders dreifache Integrale in den Naturwissenschaften häufig vor, z. B. in der Mechanik und Elektrizitätslehre. Wir wollen noch ein dreifaches Integral berechnen:

$$\iiint (3x^3 + 4x^2.y.z)\,dx\,dy\,dz = ?$$

Es ist

$$\iiint (3x^3 + 4x^2.y.z)\,dx\,.\,dy\,dz = \iint dy\,.\,dz \int (3x^3 + 4x^2.y.z)\,dx =$$
$$\iint dy\,.\,dz\left(\frac{3}{4}x^4 + \frac{4}{3}x^3.y.z\right) = \int dz\left(\frac{3}{4}x^4.y + \frac{4}{6}x^3y^2z\right) =$$
$$\frac{3}{4}x^4.y.z + \frac{4}{12}x^3.y^2.z^2.$$

Hierbei ist nun aber folgendes noch zu beachten. Da es sich bei den Anwendungen stets um bestimmte Integrale handelt, also sowohl x_2 und x_1 wie auch y_2 und y_1 sowie die höheren Koordinaten z_2 und z_1 festgelegt sind, so muß man bei mehrfachen Integralen sehr sorgfältig auf die Festlegung der Grenzen achten, da sonst große Fehler entstehen können. Wir wollen, um dies genau zu verstehen, auf die geometrische Bedeutung des Doppelintegrals $\int_{a=x_1}^{b=x_2}\int_{c=y_1}^{d=y_2} f(x, y)\, dx, dy$ zurückgehen. Es sei in Fig. 183 $A B C D A_1 B_1 C_1 D_1$ ein unendlich kleines Parallelepipedon. AB sei gleich dx und BB_1 gleich dy. Dann ist die Grundfläche $A B A_1 B_1 = dx \,.\, dy$.

Fig. 183.

Jetzt soll $AD = z = f(x, y)$ sein, d. h. die Fläche $z = f(x, y)$ bildet die Decke des Körpers, dessen Basis die x, y-Ebene ist. $f(x, y)$ variiert hier sowohl mit x wie auch mit y. Betrachten wir nun den unendlich schmalen Streifen $A B A_2 B_2 = y\, dx$, so wird hier $f(x, y) = z$ nur mit y variieren, da x konstant bleibt. Folglich kann man $dx \int f(x, y)\, dy$ bilden, als ob x konstant wäre. Dies Integral stellt den unendlich schmalen Körper $A B A_2 B_2 C_2 D_2 D C$ dar. Indem man nun die Summe dieser Streifen längs der x-Achse bildet, also über x integriert, erhält man das Volumen des Körpers, der überdeckt wird von der Fläche $z = f(x, y)$, dessen Basis die x, y-Ebene ist und dessen Vorder- und Rückseite die Flächen $y = y_1$; $y = y_2$ und $x = x_1$; $x = x_2$ sind.

Bei der zweiten Integration, also bei $\int_{x_1}^{x_2} dx \int_{y_1}^{y_2} f(x, y)\, dy$ ist jetzt die Beachtung der Grenzen y_2 und y_1 von Bedeutung.

Das Integral $\int_{y_1}^{y_2} f(x, y)\, dy$ wird aufgelöst im allgemeinen sowohl x wie y enthalten. Ist jetzt y_2 und y_1 konstant, so enthält das zweite Integral $\int_{x}^{x_2}$ nur noch x, da man y durch seine konstanten Grenzen ersetzt hat. In diesem Fall kann man sofort integrieren. Anders jedoch, wenn die Grenzen y_2 und y_1 nicht konstant sind, sondern ihrerseits abhängig von x; wenn also der betrachtete Körper vorne und hinten nicht durch eine Ebene, sondern durch irgend eine senkrecht auf der x, y-Ebene stehende Fläche

begrenzt wird. Dann ist je nach dem Werte von x auch der Wert von $y\,dx$, also der Inhalt des Streifens $A B A_2 B_2$, verschieden. Ersetzt man jedoch y_2 durch $\varphi_2(x)$ und y_1 durch $\varphi_1(x)$, Ausdrücke, die sich leicht aus der Gestalt der begrenzenden vorderen und hinteren Ebene bestimmen lassen, so erhält man $\int\limits_{y_1}^{y_2} f(x,y)\,dy$ ausgedrückt durch die einzige Variable x. Jetzt kann man das zweite Integral $\int\limits_{x_1}^{x_2} dx \int\limits_{y_1}^{y_2} f(x,y)\,dy$ bilden nach den stets geltenden Regeln.

Dieses Verfahren ist stets nötig, wenn die Grenze y_2 und y_1 ihrerseits Funktionen von x sind. Wir betrachten einige Beispiele von doppelten Integralen; solche, bei denen y_2 und y_1 konstant sind, und solche, bei denen sie von x abhängig sind.

Beispiele:

1. Es soll die Masse eines Rechteckes bestimmt werden, wenn die Bedingung gegeben ist, daß die Masse proportional dem Abstand von der Grundlinie zunimmt.[1])

Es sei O A B C das Rechteck, dessen Masse gesucht wird (Fig. 184). Die Basis O A sei gleich a. Die Höhe O C = b. O sei der Anfangspunkt des Koordinatensystems. Dann ist die Masse eines Flächenelementes $dx \cdot dy$. $M = \mu \cdot dx \cdot dy$. Hier ist μ die Einheit der Masse an dem betrachteten Punkt D. Da μ proportional der Höhe y sein soll, so ist $\mu = \varkappa y$. Die Konstante $\varkappa$ ist die Masse in der Höhe $y = 1$. Setzt man $\mu = \varkappa h = \varkappa y$ in die obige Gleichung ein, so wird das „Massenelement"

Fig. 184.

$$dM = \varkappa \cdot y \cdot dx \cdot dy \text{ und}$$

$$M = \int\limits_{x_1=0}^{x_2=a} \int\limits_{y_1=0}^{y_2=h} \varkappa \cdot y \cdot dx \cdot dy. \text{ Es wird}$$

$$\int\limits_{x_1=0}^{x_2=a} \int\limits_{y_1=0}^{y_2=h} \varkappa \cdot y \cdot dx \cdot dy = \varkappa \int\limits_{x_1=0}^{x_2=a} dx \cdot \int\limits_{y_1=0}^{y_2=h} y \cdot dy = \frac{\varkappa}{2} \int\limits_{x_1=0}^{x_2=a} \Big[y^2\Big]_0^h \cdot dx.$$

Hier sind die Grenzen von y konstant und unabhängig von x. Es wird

$$M = \frac{\varkappa}{2} \int\limits_{x_1=0}^{x_2=a} h^2 \cdot dx = \frac{\varkappa h^2}{2} \cdot \Big[x\Big]_0^a = \frac{\varkappa \cdot a h^2}{2}.$$

2. Wir wollen ein ähnliches Beispiel betrachten, bei dem aber die Grenzen von y nicht mehr unabhängig von x sind, sondern davon in Abhängigkeit stehen.

[1]) Vgl. *Nernst, Schönfließ.* Dritte Auflage. S. 168.

Es soll die Masse einer Kreisfläche berechnet werden unter der Voraussetzung, daß die Masse proportional mit dem Abstand von einem Durchmesser zunimmt.

Der Durchmesser werde zur x-Achse des Koordinatensystems gemacht. Dann ist wieder die Masse des Flächenelementes $dx \cdot dy$

$$dM = \mu \cdot dx \cdot dy.$$

Auch hier soll sein $\mu = \varkappa \cdot y$, wo $\varkappa$ die Masse im Abstand $y = 1$ von dem Durchmesser OB ist.

Es wird also

$$M = \int_{x_1}^{x_2}\int_{y_1}^{y_2} \varkappa \cdot y \cdot dx \cdot dy.$$

Hier ist jetzt aber y_2 und y_1 abhängig von x.

Es ist $x^2 + y^2 = a^2$ oder $y^2 = a^2 - x^2$.

y_1 wird stets gleich 0. y_2 berechnet sich nach der angegebenen Gleichung. Jetzt wird

$$M = \frac{\varkappa}{2}\int_{x_1}^{x_2} dx \left[y^2\right]_0^{y_2} = \frac{\varkappa}{2}\int_{x_1}^{x_2} (a^2 - x^2)\, dx = \frac{\varkappa}{2}\left[a^2 x - \frac{x^3}{3}\right]_{x_1}^{x_2}.$$

Betrachtet man nur den I. Quadranten, so wird $x_1 = 0$; $x_2 = a$. Folglich

$$\frac{M}{4} = \frac{\varkappa}{2}\left[a^2 x - \frac{x^3}{3}\right]_0^a = \frac{\varkappa}{2}\left(a^3 - \frac{a^3}{3}\right) = \frac{\varkappa \cdot a^3}{3}.$$

Oder $M = \frac{4}{3}\varkappa \cdot a^3$.

Hätte man weiter integriert, ohne die Abhängigkeit der Grenzen y_2 von x zu beachten, so hätte man erhalten:

$$M = \frac{\varkappa}{2}\int_{x_1}^{x_2} y^2 \cdot dx = \left[\frac{\varkappa y^2 \cdot x}{2}\right]_{y_1;\ x_1}^{y_2;\ x_2}.$$

Der äußerste Wert von y_2 ist offenbar (Fig. 185) $y_2 = OF = a$. x_2 ist ebenfalls gleich a. Also wäre

$$\frac{M}{4} = \frac{\varkappa}{2} \cdot a^3 \text{ und } M = 2\varkappa \cdot a^3$$

ein gänzlich falsches Resultat.

An der Hand der Figur ist es nicht schwer, sich über den gemachten Fehler klar zu werden.

Wie bei den einfachen Integralen, so ist es auch bei der Lösung mehrfacher Integrale häufig von Vorteil, durch Substitution neue Veränderliche einzuführen und dadurch das Integral auf eine bequemere Form zu reduzieren. Aber während bei den einfachen Integralen diese Substitution

sich sehr leicht bewerkstelligen ließ, muß hier die sogenannte „Funktionaldeterminante“ beachtet werden. Auch müssen die neuen Grenzen

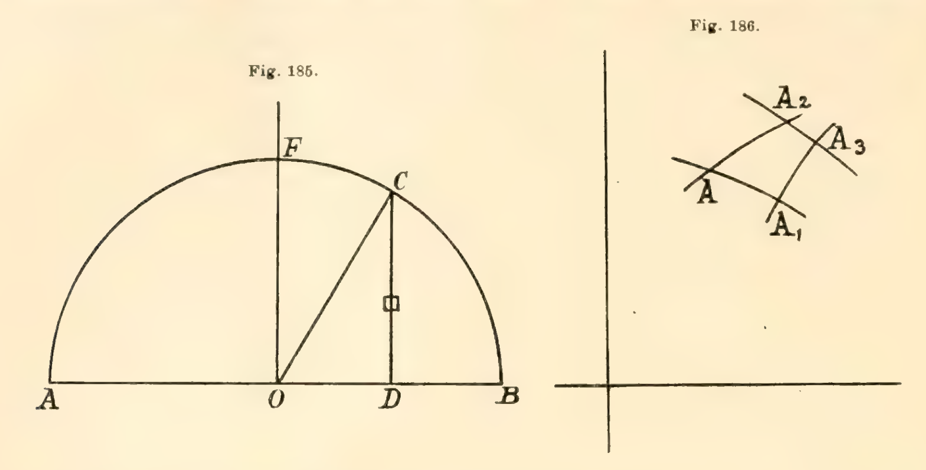


Fig. 185. Fig. 186.

richtig gewählt werden. Wir wollen zunächst zusehen, um was es sich bei der Funktionaldeterminante handelt.

Wenn das Doppelintegral $\int_a^b \int_{\varphi_1(x)}^{\varphi_2(x)} f(x,y)\, dy \,.\, dx$ gelöst werden soll, wo die Grenzen für y von x abhängig sind und gleich $\varphi_2(x)$ und $\varphi_1(x)$, so laute die Substitution:

$$x = f_1(u,v) \text{ und } y = f_2(u,v).$$

u und v sind jetzt die neuen Veränderlichen.

Wir betrachten das Doppelintegral als Volum eines Körpers, der oben von der Fläche $z = f(x,y)$ begrenzt wird. Die Basis ist die XY-Ebene und das Element dieser Fläche ist gleich $dy\,dx$ (Fig. 186). Durch die angegebene Substitution wird

$$z = f(x,y) = f[f_1(u,v),\ f_2(u,v)].$$

Betreffs $f(x,y)$ bietet die Substitution also keine Schwierigkeiten, wohl aber wegen der Berechnung des neuen Flächenelementes. Dieses ist keineswegs ein Rechteck, also nicht gleich $du\,dv$, sondern muß als Viereck $A A_1 A_2 A_3$ berechnet werden, wo $A A_1$ und $A_2 A_3$ zum System der v-Koordinaten, $A A_2$ und $A_1 A_3$ zum System der u-Koordinaten gehören.

Die Koordinaten des Vierecks $A A_1 A_2 A_3$ sind bekannt. Sie lauten:

Für A: u und v.
Für A_1: $u + du$ und v.
Für A_2: u und $v + dv$.
Für A_3: $u + du$ und $v + dv$.

Sind nun diese Koordinaten in dem alten System x, y gegeben, so läßt sich ohne Mühe der Inhalt I des Viereckes $A A_1 A_2 A_3$ berechnen. Offenbar sind diese Koordinaten:

Für A: x und y . . . . (x, y)

Für A_1: $x + \frac{\partial x}{\partial u} du$ und $y + \frac{\partial y}{\partial u} . du$ (d. h. x ändert sich um $\frac{\partial x}{\partial u} du$) (x_1, y_1)

Für A_2: $x + \frac{\partial x}{\partial v} . dv$ und $y + \frac{\partial y}{\partial v} . dv$ . . . . (x_2, y_2)

Für A_3: $x + \frac{\partial x}{\partial v} dv + \frac{\partial x}{\partial u} du$ und $y + \frac{\partial y}{\partial v} . dv + \frac{\partial y}{\partial u} . du$ . . . . (x_3, y_3)

Sind die bezüglichen Koordinaten $A(x; y)$ $A_1(x_1; y_1)$ $A_2(x_2; y_2)$ und $A_3(x_3; y_3)$, so wird nach der Formelsammlung:

$$A A_1 A_2 A_3 = I = \frac{1}{2}\left[x(y_1 - y_2) + x_1(y_3 - y) + x_3(y_2 - y_1) + x_2(y - y_3)\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[(x_3 - x)(y_2 - y_1) - (x_2 - x_1)(y_3 - y)\right].$$

Als Determinante geschrieben, ergibt dies:

$$2 I = \begin{vmatrix} x_3 - x, & x_2 - x_1 \\ y_3 - y, & y_2 - y_1 \end{vmatrix}.$$

Es ist aber $x_3 - x = x + \frac{\partial x}{\partial v} dv + \frac{\partial x}{\partial u} . du - x = \frac{\partial x}{\partial v} dv + \frac{\partial x}{\partial u} du.$

Ersetzt man ebenso die anderen Ausdrücke der Determinante, so ergibt sich:

$$2 J = \begin{vmatrix} \overset{\text{Kolonne I}}{\frac{\partial x}{\partial u} du + \frac{\partial x}{\partial v} dv}, & \overset{\text{Kolonne II}}{\frac{\partial x}{\partial v} dv - \frac{\partial x}{\partial u} du} \\ \frac{\partial y}{\partial u} du + \frac{\partial y}{\partial v} dv, & \frac{\partial y}{\partial v} dv - \frac{\partial y}{\partial u} . du \end{vmatrix}$$

Subtrahiert man Kolonne II von Kolonne I, so wird

$$2 I = \begin{vmatrix} 2\frac{\partial x}{\partial u} du, & \frac{\partial x}{\partial v} dv - \frac{\partial x}{\partial u} du \\ 2\frac{\partial y}{\partial u} du, & \frac{\partial y}{\partial v} dv - \frac{\partial y}{\partial u} . du \end{vmatrix} = 2 \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} du, & \frac{\partial x}{\partial v} dv - \frac{\partial x}{du} du \\ \frac{\partial y}{\partial u} du, & \frac{\partial y}{dv} dv - \frac{\partial y}{\partial u} du \end{vmatrix}$$

Jetzt addiert man Kolonne I zu Kolonne II. Es wird:

$$I = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} du, & \frac{\partial x}{\partial v} dv \\ \frac{\partial y}{\partial u} du, & \frac{\partial y}{\partial v} dv \end{vmatrix} = du\, dv \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{du}, & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u}, & \frac{\partial y}{\partial v} \end{vmatrix} = du\, dv \left(\frac{\partial x}{\partial u} . \frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial x}{\partial v} . \frac{\partial y}{\partial u}\right).$$

Dies ist das neue Flächenelement. Es ist $= du . dv$ multipliziert mit der Funktionaldeterminante $\frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial x}{\partial v} \frac{dy}{\partial u}$.

Es wird also schließlich

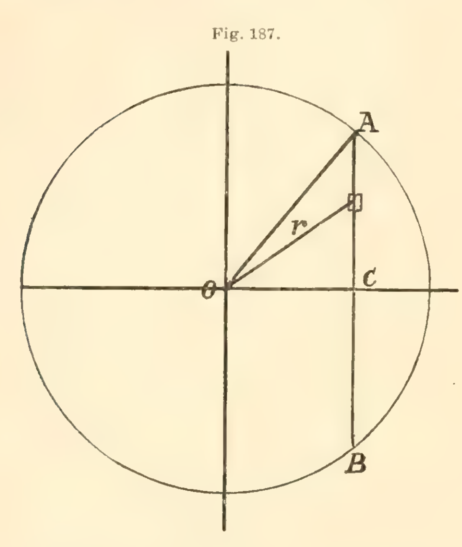
$$\int_a^b \int_{\varphi_1(x)}^{\varphi_2(x)} f(x, y)\, dy\, dx = \int_c^d \int_e^f f\left[f_1(u,v), f_2(u,v)\right] \left(\frac{\partial x}{\partial u} \cdot \frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial x}{\partial v} \cdot \frac{dy}{\partial u}\right) du \,.\, dv.$$

Die Grenzen c, d, e und f sind passend zu bestimmen.

Wir wählen sofort ein Beispiel:

Es soll die Masse eines Kreises vom Radius a berechnet werden, unter der Voraussetzung, daß die Masse proportional dem Abstand vom Mittelpunkt zunimmt.

Fig. 187.



Es ist in Fig. 187 die Masse des Flächenelementes gleich $\mu\, dx \,.\, dy$. Es soll aber sein $\mu = \alpha r$, wo α die Masse im Abstand 1 vom Zentrum des Kreises ist, der zugleich Mittelpunkt des Koordinatensystems ist. Es ist folglich:

$$dM = \alpha r \,.\, dx \,.\, dy.$$

Nun ist $r^2 = x^2 + y^2$. Folglich:

$$dM = \alpha \sqrt{x^2 + y^2} \,.\, dx \,.\, dy \text{ und}$$

$$M = \alpha \iint \sqrt{x^2 + y^2}\, dx \,.\, dy.$$

In diesem Doppelintegral sind die Grenzen von y abhängig von x; und die Lösung gestaltet sich ziemlich schwierig. Sie wird jedoch leicht, wenn man Polarkoordinaten einführt durch die Substitution (vgl. Formelsammlung):

$$x = r \cos\varphi; \quad y = r \sin\varphi.$$

Es wird $M = \alpha \iint \sqrt{r^2 \cos^2\varphi + r^2 \sin^2\varphi} \,.\left(\frac{\partial x}{\partial r} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} - \frac{\partial x}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial y}{\partial r}\right) dr \,.\, d\varphi.$

Jetzt ist: $\frac{\partial x}{\partial r} = \cos\varphi.\quad \frac{\partial y}{\partial \varphi} = r \cos\varphi.$

$\frac{\partial y}{dr} = \sin\varphi.\quad \frac{\partial x}{\partial \varphi} = -\, r \sin\varphi.$

Die Funktionaldeterminante wird also:

$$\frac{\partial x}{\partial r} \cdot \frac{\partial y}{\partial \varphi} \quad \frac{\partial x}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} = r \cos^2\varphi + r \sin^2\varphi = r(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi) = r.$$

Also $M = \alpha \iint \sqrt{r^2(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi)} \,.\, r\, dr \,.\, d\varphi = \alpha \iint r^2 \,.\, dr \,.\, d\varphi.$

Hier sind die Grenzen von r unabhängig von φ. Sie lauten $r = a$ und $r = o$.

$$\text{Also } M = \varkappa \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^a r^2 \, . \, dr = \frac{\varkappa}{3} \int_0^{2\pi} d\varphi \, . \left[r^3 \right]_0^a = \frac{\varkappa \, . \, a^3}{3} \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{2 \, a^3 \, . \, \varkappa\pi}{3}$$

Die Erleichterung in der Lösung des Doppelintegrals ist hier ganz augenscheinlich.

Ein wichtiges Integral, das besonders in der Wahrscheinlichkeitsrechnung von Bedeutung ist, und dessen wir später bedürfen, ist das bestimmte Integral

$$\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = ?$$

Man löst es durch einen Kunstgriff, indem man die Grenzen ∞ zunächst durch die endliche Grenze a ersetzt und das Integral mit einem ähnlichen Integral multipliziert, nämlich mit $\int_0^b e^{-y^2} dy$: Es wird

$$\int_0^{+a} e^{-x^2} dx \, . \int_0^{+b} e^{-y^2} dy = \int_0^a \int_0^b e^{-(x^2+y^2)} dx \, dy.$$

Dies ist das Doppelintegral von $e^{-(x^2+y^2)}$ über ein Rechteck mit den Grenzen $x_1 = 0$; $x_2 = a$ und $y_1 = 0$; $y_2 = b$.

Bezeichnet man $\int_0^{+a} e^{-x^2} dx$ für $\lim a = \infty$, also $\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx$ mit I, so wird, da auch $\int_0^{+b} e^{-y^2} dy$ für $\lim b = \infty$ den Wert I erhält:

$$\int_0^a \int_0^b e^{-(x^2+y^2)} dx \, . \, dy = I^2.$$
$$\lim a = \infty$$
$$\lim b = \infty$$

Dieses Doppelintegral ist aber leicht durch Polarkoordinaten zu lösen.

Es wird $I^2 = \int_0^{\lim r = \infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-r^2} \, . \, r \, dr \, . \, d\varphi.$

(Da für $a = \infty$; $b = \infty$ das Doppelintegral den ganzen I. Quadranten umfaßt, d. h. $r_1 = 0$; $r_2 = \lim \infty$; $\varphi_1 = 0$; $\varphi_2 = \frac{\pi}{2}$ ist. r ist der Wert der Funktionaldeterminante (vgl. S. 413).

Jetzt integriert man zunächst über φ. Es wird:

$$I^2 = \left[\varphi \right]_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^r e^{-r^2} \, . \, r \, dr = \frac{\pi}{2} \int_0^r e^{-r^2} \, . \, r \, dr.$$

Um das noch vorhandene Integral zu lösen, setzt man $r^2 = x$.

Also $2 \, r \, dr = dx$ und $e^{-r^2} r \, dr = \frac{1}{2} e^{-x} \, . \, dx$.

Demnach:

$$I^2 = \frac{\pi}{4} \cdot \int_0^r e^{-x} \cdot dx = \frac{\pi}{4} \cdot -\left[e^{-x}\right]_0^{\lim r = \infty} = \frac{\pi}{4}.$$

Da $e^{-\infty} = 0$; $e^{-0} = 1$ ist. Also $-\left(e^{-x}\right)_0^{\lim r = \infty} = 0 + 1 = +1$.

Folglich wird $I = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ oder

$$\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}.$$

Integration vollständiger Differentiale.

Die Integration eines einfachen Integrals hatten wir definiert als die Umkehrung einer Differentiation. Ebenso läßt sich die Lösung eines mehrfachen Integrals betrachten als die Umkehrung einer Differentiation von zweiter oder höherer Ordnung. Wir hatten aber früher in der Differentialrechnung noch eine andere Gruppe von Ausdrücken untersucht, nämlich die totalen Differentiale, die definiert werden durch die Gleichung

$$d f(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy.$$

Bezeichnet man die partiellen Ableitungen $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$ mit f_1 und $\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}$ mit f_2, so wird $d f(x,y) = f_1 \cdot dx + f_2 dy$.

f_1 und f_2 sind hier Funktionen sowohl von x wie auch von y. Das Umkehrungsproblem würde also lauten, eine Funktion $f(x, y)$ von x und y aufzufinden, deren partielle Ableitungen lauten $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = f_1$ und $\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = f_2$ oder deren totales Differential lautet: $d f(x, y) = f_1 \cdot dx + f_2 \cdot dy$.

Da f_1 und f_2 partielle Ableitungen derselben Funktion $f(x,y)$ sind, so stehen sie in einem durch die Bildung ihrer Ableitungen auffindbaren Zusammenhange. Es muß offenbar sein:

$$\frac{\partial \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}}{\partial y} = \frac{\partial \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}}{\partial x}. \text{ Also } \frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\partial f_2}{\partial x}.$$

Wie sich beweisen läßt, ist nur unter dieser Voraussetzung die Integration des Ausdrucks $f_1 dx + f_2 dy$ möglich, d. h. nur unter dieser Voraussetzung läßt sich $f_1 dx + f_2 dy$ als totales Differential einer Funktion $f(x, y)$ betrachten. Ist diese Bedingung aber erfüllt, so ist stets eine Funktion $f(x, y)$ vorhanden.

Die Auflösung selbst geschieht in folgender Weise:

Es sei $d f(x, y) = f_1 . dx + f_2 . dy$.

Dann bildet man zunächst $f(x, y) = \int f_1 dx + Y = a + Y$. Dieser Ausdruck wird gebildet, indem man in dem Ausdruck f_1 den Wert von y als konstant ansieht. Der Wert von Y, der hier die Konstante vertritt, ist natürlich nur in bezug auf x konstant, braucht es jedoch nicht in bezug auf y zu sein. Es bleibt Y zu berechnen. Jetzt bildet man $\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial a}{\partial y} + \frac{\partial Y}{\partial y}$. Dieser Ausdruck muß auf Grund des vorgelegten totalen Differentials gleich $\frac{\partial f(x, y)}{dy} = f_2$ sein. Also wird: $\frac{\partial a}{\partial y} + \frac{\partial Y}{\partial y} = f_2$, folglich $\partial Y = \left(f_2 - \frac{\partial a}{\partial y}\right) dy$ und $Y = \int \left(f_2 - \frac{\partial a}{\partial y}\right) dy + C$.

Folglich $f(x, y) = \int f_1 . dx + \int \left(f_2 - \frac{\partial a}{\partial y}\right) dy + C$.

Hier ist $a = \int f_1 . dx$.

Wir wollen diese Formel an der Hand einiger Beispiele erläutern und bestätigen.

Beispiele:

1. Es soll $f(x, y)$ bestimmt werden, wenn $d f(x, y) = (2x + 2y) dx + (3x + 2y) dy$ ist.

Zuerst muß untersucht werden, ob der Ausdruck $(2x + 2y) dx + (3x + 2y) dy = f_1 dx + f_2 dy$ in der Tat ein totales Differential ist. Es muß sein:
$\frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{d f_2}{\partial x}$; also $\frac{\partial (2x + 2y)}{\partial y} = \frac{\partial (3x + 2y)}{\partial x}$. Die Differentiation ergibt $2 = 3$.

Also ist die notwendige Bedingung nicht erfüllt, und die Aufgabe ist nicht lösbar, da der vorgelegte Ausdruck kein totales Differential darstellt.

2. Es soll $f(x, y)$ bestimmt werden, wenn

$$d f(x, y) = (2x + 3y) dx + (3x + 2y) dy \text{ ist.}$$

Hier ist $\frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\partial (2x + 3y)}{\partial y} = 3.$

$$\frac{\partial f_2}{\partial x} = \frac{\partial (3x + 2y)}{\partial x} = 3.$$

Die notwendige Bedingung ist also erfüllt, und es existiert eine Funktion $f(x, y)$, deren totales Differential lautet:

$$(2x + 3y) dx + (3x + 2y) dy = f_1 dx + f_2 dy.$$

Zur Auffindung dieser Funktion bilden wir

$$a = \int f_1 dx = \int (2x + 3y) dx = x^2 + 3x . y.$$

Weiterhin bildet man $f_2 - \frac{\partial a}{\partial y} = 3x + 2y - 3x = 2y$.

Es wird also $\int\left(f_2 - \frac{\partial a}{\partial y}\right) dy = \int 2y\,dy = y^2 + C.$

Folglich ist $f(x,y) = x^2 + 3x \cdot y + y^2 + C.$

In der Tat ist

$$\frac{\partial(x^2 + 3xy + y^2)}{\partial x} = 2x + 3y = f_1; \text{ und}$$

$$\frac{\partial(x^2 + 3xy + y^2)}{\partial y} = 3x + 2y = f_2.$$

3. Es soll $f(x,y)$ gesucht werden, wenn

$$df(x,y) = (5x^4y + y^5)\,dx + (x^5 + 5xy^4)\,dy \text{ ist.}$$

Hier ist $f_1 = 5x^4y + y^5$; $f_2 = x^5 + 5xy^4$.

$$\frac{\partial f_1}{\partial y} = 5x^4 + 5y^4; \quad \frac{\partial f_2}{\partial x} = 5x^4 + 5y^4.$$

Also ist $\frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\partial f_2}{\partial x}$ und es existiert eine Funktion $f(x,y)$, deren totales Differential der vorgelegte Ausdruck ist.

Jetzt wird

$$a = \int f_1\,dx = \int(5x^4y + y^5)\,dx = x^5y + y^5x.$$

Weiterhin wird $\frac{\partial a}{\partial y} = x^5 + 5xy^4$, so daß

$$f_2 - \frac{\partial a}{\partial y} = x^5 + 5xy^4 - x^5 - 5xy^4 = 0 \text{ ist.}$$

Also $\int\left(f_2 - \frac{\partial a}{\partial y}\right) dy = 0$ und

$$f(x,y) = x^5y + x \cdot y^5 + C.$$

In der Tat ist

$$\frac{\partial(x^5y + xy^5)}{\partial x} = 5x^4y + y^5; \text{ und}$$

$$\frac{\partial(x^5y + xy^5)}{\partial y} = x^5 + 5xy^4.$$

In der gleichen Weise lassen sich auch kompliziertere Aufgaben behandeln.

VIII. KAPITEL.

Differentialgleichungen.

Das wichtigste und zugleich auch schwierigste Gebiet der höheren Analysis ist die Lösung von Differentialgleichungen. Jedes naturwissenschaftliche Problem, das mit den Hilfsmitteln der Infinitesimalrechnung behandelt wird, führt zunächst zu einer Differentialgleichung, die allerdings häufig durch einfache oder mehrfache Integration nach den oben behandelten Methoden, meistens jedoch nur auf komplizierterem Wege lösbar ist.

Es ist z. B. beim freien Fall $\frac{dv}{dt} = g$, wo g die Beschleunigung durch die Schwerkraft und v die Geschwindigkeit zur Zeit t ist.

$\frac{dv}{dt} = g$ oder $dv = g\,dt$ ist ein besonders einfacher Fall einer Differentialgleichung, d. h. einer Gleichung, in welcher sowohl die abhängige Variable v wie auch die unabhängige Variable t als Differentiale vorkommen. Natürlich kommen beide Variablen meistens auch in endlicher Form vor, z. B. in der Gleichung

$$x \cdot y \cdot dx = dy.$$

Ist nun eine solche Differentialgleichung für irgend ein Problem aufgestellt, so will man die Beziehung von x und y in endlicher Form aus der Differentialgleichung erhalten, d. h. man sucht $y = f(x)$. Dieser Wert von y muß dann die Differentialgleichung, aus der er berechnet ist, befriedigen.

Eine auch nur oberflächliche Darlegung der Theorie der Differentialgleichungen ist hier gänzlich unmöglich. Es sind dazu vor allem funktionentheoretische Kenntnisse notwendig, die wir hier nicht voraussetzen wollen. Indessen gibt es eine Reihe von einfacheren Fällen, in denen es gelingt, die Differentialgleichung durch sogenannte Quadratur, d. h. durch die Ausführung einer Integration zu lösen. Bevor wir diese Fälle besprechen, wollen wir uns kurz über die Klassen unterrichten, in die sich die Differentialgleichungen einteilen lassen.

Zunächst unterscheidet man die Differentialgleichungen auf Grund der Zahl der unabhängigen Variablen. Ist die gesuchte Integralfunktion y nur von einer Variablen x abhängig, so hat man eine gewöhnliche Differentialgleichung. Ist y aber eine Funktion mehrerer Variablen, so enthält die Differentialgleichung partielle Differentialquotienten von y nach den unabhängigen Variablen und die Gleichung wird eine partielle Differentialgleichung.

$\frac{dy}{dx} = ax + by$ ist also eine gewöhnliche Differentialgleichung;

$\frac{\partial y}{\partial x} = a \frac{\partial y}{\partial t}$ dagegen eine partielle Differentialgleichung,

und ist y als Funktion von x und t zu bestimmen.

Da die Theorie der partiellen Differentialgleichungen noch erheblich schwieriger ist als die der gewöhnlichen Differentialgleichungen, so beschränken wir uns hier auf letztere.

Man unterscheidet nun weiterhin nach sogenannten Ordnungen. Die Ordnungszahl einer vorgelegten Differentialgleichung wird bestimmt als die Ordnung des höchsten in der Gleichung vorkommenden Differentials oder Differentialquotienten. Eine Gleichung erster Ordnung ist also z. B.

$$a\frac{dy}{dx} + by^3 + xy + c = 0.$$

Ebenfalls erster Ordnung ist

$$x \cdot dy + 8\,dx + x \cdot y \cdot dx = o.$$

Dagegen ist die Gleichung

$$a\frac{d^2y}{dx^2} + a_1 x + by = o$$

von der zweiten Ordnung.

Auch $x\frac{d^2y}{dx^2} + y\frac{dy}{dx} + ax^2 + by + c = o$ ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung.

Die Form einer Differentialgleichung n^{ter} Ordnung ist nach dem Mitgeteilten unschwer zu ermitteln. Noch eine andere mit den bisherigen Einteilungen sich kreuzende Gruppierung der Differentialgleichungen ist von praktischer Bedeutung. Zunächst ist selbstverständlich, daß im allgemeinen die Differentialgleichungen erster Ordnung am leichtesten integrierbar sind. Unter diesen Gleichungen sind dann wieder jene Gleichungen am einfachsten zu lösen, die $\frac{dy}{dx}$ sowie y nur in der ersten oder nullten Potenz enthalten, also die Gleichung

$$\varphi_1(x)\frac{dy}{dx} + \varphi_2(x)y + \varphi_3(x) = 0.$$

Man nennt dies eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung. Allgemein bezeichnet man eine Differentialgleichung als linear, wenn sie y sowie die Abteilungen von y nach x nur in der höchstens ersten Potenz enthalten. Eine lineare Gleichung zweiter Ordnung hat also die Form:

$$\varphi_1(x)\frac{d^2y}{dx^2} + \varphi_2(x)\frac{dy}{dx} + \varphi_3(x)y + \varphi_4(x) = 0.$$

$\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$, $\varphi_3(x)$ und $\varphi_4(x)$ heißen die Koeffizienten dieser Gleichung und sind bei der linearen Gleichung nur von x abhängig, dagegen unabhängig vom y. Besonders leicht lösbar werden die Differentialgleichungen endlich in dem Falle, daß sie homogen sind.

Eine Differentialgleichung ist dann homogen, wenn sie in bezug auf y und seine Ableitungen nur Glieder vom gleichen Grade enthält. Es verschwindet also bei den linearen Gleichungen das Glied, das weder y noch eine seiner Ableitungen enthält, so daß die Differentialgleichung erster Ordnung, die homogen linear ist, lautet:

$$\varphi_1(x)\frac{dy}{dx} + \varphi^2(x)y = 0.$$

Die homogene lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung hat die Form:

$$\varphi_1(x)\frac{d^2y}{dx^2} + \varphi_2(x)\frac{dy}{dx} + \varphi_3(x)y = 0.$$

Wir wenden uns jetzt zunächst den Gleichungen erster Ordnung zu.

Differentialgleichungen erster Ordnung.

Die einfachste Form einer Differentialgleichung erster Ordnung ist offenbar die folgende:

$$\frac{dy}{dx} = f(x).$$

Sie ist nichts anderes als das früher behandelte Problem der Integration, da $dy = f(x)\,dx$ und

$$y = \int f(x)\,dx + C.$$

Es ist klar, daß sich jede Differentialgleichung durch Integrationen lösen läßt, wenn es möglich ist, die Variabeln x auf die eine und die Variabeln y auf die andere Seite der Gleichung zu bringen. Ist also

$$\frac{dy}{dx} = \varphi(x,y) = -\frac{M(x,y)}{N(x,y)}, \text{ so wird } N(x,y)\,dy + M(x,y)\,dx = 0.$$

Wenn jetzt $N(x,y)$ eine Funktion nur von y und $M(x,y)$ eine Funktion nur von x ist, so wird:

$$\varphi_1(y)\,dy + \varphi_2(x)\,dx = 0. \text{ Oder integriert: } \int\varphi_1(y)\,dy + \int\varphi_2(x)\,.\,dx = C.$$

Häufig ist die Differentialgleichung zwar nicht in dieser einfachen Form gegeben, aber sie läßt sich durch algebraische Operationen auf diese Form bringen. Man bezeichnet dieses Verfahren als die Integration durch Trennung der Variabeln.

Integration durch Trennung der Variabeln.

1. Es soll die Differentialgleichung

$$x^2\,dx + xy\,dy = 0 \text{ integriert werden.}$$

Um die Variabeln von einander zu trennen, dividiert man durch x und erhält:

$$x\,.\,dx + y\,dy = 0.$$

Jetzt kann man sofort integrieren. Es wird:

$$\int x\,.\,dx + \int y\,dy = C.$$

$$\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{2}y^2 = C \text{ oder}$$

$$x^2 + y^2 = 2C.$$

2. Ein anderes einfaches Beispiel ist das folgende:

Es soll integriert werden:

$$y\,dx - x\,dy = 0.$$

Man dividiert die Gleichung durch x . y und erhält

$$\frac{dx}{x} - \frac{dy}{y} = 0. \text{ Dies ergibt:}$$

$$\ln x - \ln y = \ln C \text{ oder}$$

$$\ln \frac{x}{y} = \ln C \text{ und } \frac{x}{y} = C.$$

Da die Integrationskonstante willkürlich ist, so haben wir sie mit ln C bezeichnet und so eine besonders einfache endgültige Gestalt der Integralgleichung erhalten.

Offenbar ist die Trennung der Variabeln bei jeder homogenen linearen Differentialgleichung erster Ordnung möglich.

Es ist

$$\varphi_1(x)\frac{dy}{dx} + \varphi_2(x) \cdot y = 0.$$

Zunächst dividiert man durch $\varphi_1(x) \cdot y$ und erhält:

$$\frac{dy}{y\,dx} + \frac{\varphi_2(x)}{\varphi_1(x)} = 0.$$

Also, indem man mit dx multipliziert:

$$\frac{dy}{y} = -\frac{\varphi_2(x)}{\varphi_1(x)}dx \text{ und integriert:}$$

$$\ln y = -\int \frac{\varphi_2(x)}{\varphi_1(x)}dx + C \text{ oder}$$

$$y = e^{-\int \frac{\varphi_2(x)}{\varphi_1(x)} \cdot dx + C}.$$

$$y = c \cdot e^{-\int \frac{\varphi_2(x)}{\varphi_1(x)} \cdot dx}.$$

3. Es soll integriert werden:

$$3 \cdot dy + 2x^2 y\, dx + 3xy\, dx = 0.$$

Diese Gleichung ist homogen linear. Man dividiert durch 3 y und erhält:

$$\frac{dy}{y} + \left(\frac{2}{3}x^2 + \frac{3}{3}x\right)dx = 0.$$

Integriert ergibt sich:

$$\ln y = -\left(\frac{2}{9}x^3 + \frac{1}{2}x^2\right) + C.$$

$$y = c \cdot e^{-\frac{2}{9}x^3 - \frac{1}{2}x^2}.$$

Die Trennung der Variabeln in der oben betrachteten Gleichung

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{M(x, y)}{N(x, y)}$$

ist im allgemeinen nicht möglich.

Wenn aber $M(x, y)$ und $N(x, y)$ homogene Funktionen des gleichen Grades sind, d. h. in bezug auf x und y nur Glieder von gleichem Grade enthalten, so läßt sich die Trennung der Variabeln durchführen, indem man statt y den Ausdruck $x.z$ substituiert.

Es sei z. B. die folgende Gleichung zu integrieren:

4. $$(x + y)dx + (y - x)dy = 0.$$

Hier ist $\frac{dy}{dx} = -\frac{y + x}{y - x}$.

$y + x = M(x, y)$ ist homogen vom 1. Grad. Ebenso ist $y - x = N(x, y)$ homogen vom 1. Grad.

Wir setzen jetzt $y = x.z$. Dann wird:

$$dy = x\,dz + z\,dx. \text{ Folglich}$$

$$\frac{x\,dz + z\,dx}{dx} = -\frac{y + x}{y - x} = -\frac{x + xz}{xz - x}. \text{ Oder:}$$

$$x\frac{dz}{dx} + z = -\frac{1 + z}{z - 1}. \text{ Jetzt wird}$$

$$x.dz + z\,dx + \frac{1 + z}{z - 1}.dx = 0. \text{ Und}$$

$$x.dz + \frac{z^2 - z + 1 + z}{z - 1}dx = 0.$$

Trennt man jetzt die Variabeln, so erhält man:

$$\frac{(z - 1)dz}{z^2 + 1} + \frac{dx}{x} = 0.$$

Da $\int\frac{(z - 1)dz}{z^2 + 1} = \int\frac{z\,dz}{z^2 + 1} - \int\frac{dz}{z^2 + 1} = \frac{1}{2}\ln(z^2 + 1) - \operatorname{arc\,tg} z$ ist,

so wird $\ln x + \frac{1}{2}\ln(1 + z^2) - \operatorname{arc\,tg} z = \ln C$ oder

$$\ln\frac{x.\sqrt{1 + z^2}}{C} = \operatorname{arc\,tg} z, \text{ da } \frac{1}{2}\ln(1 + z^2) + \ln x - \ln C = \ln\frac{x\sqrt{1 + z^2}}{C} \text{ ist.}$$

Setzt man jetzt statt z wieder $\frac{y}{x}$ ein, da ja $y = xz$, so wird schließlich

$$\ln \frac{x\sqrt{1+\frac{y^2}{x^2}}}{C} = \text{arc tg}\left(\frac{y}{x}\right) \text{ oder}$$

$$\ln\left(\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{C}\right) = \text{arc tg}\left(\frac{y}{x}\right).$$

Dies ist die Lösung der Gleichung 4.

Diese Substitution $y = xz$ führt stets zur Trennung der Variabeln, vorausgesetzt, daß $M(x, y)$ und $N(x, y)$ homogene Funktionen des gleichen Grades sind. Es ergibt sich nämlich aus

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{M(x, y)}{N(x, y)} \text{ stets für}$$

$$\frac{dy}{dx} \text{ der Ausdruck } x \cdot \frac{dz}{dx} + z \text{ der Gleichung } a).$$

Ferner wird nach der Substitution $y = xz$ die rechte Seite stets im Zähler und Nenner homogen von gleichem Grade in bezug auf x sein, so daß sich die x herausheben und eine Funktion $f(z)$ nur von z übrigbleibt. Es wird also

$$x \cdot \frac{dz}{dx} + z = + f(z). \text{ Oder}$$

$$x\,dz = \left(f(z) - z\right) dx \text{ und}$$

$$\frac{dz}{f(z) - z} = \frac{dx}{x}.$$

Hier sind die Variabeln getrennt und es ergibt sich, wie oben, eine Integralgleichnung für z, die durch die Substitution $z = \frac{y}{x}$ in eine Integralgleichung für y umgewandelt wird.

Wir lösen noch eine Gleichung, in der $M(x, y)$ und $N(x, y)$ homogen vom zweiten Grade sind.

5. Es soll

$$(2x^2 - y^2)\,dx + xy\,dy = 0$$

integriert werden.

Man setzt $y = xz$ und erhält:

$$(2x^2 - x^2z^2)\,dx + x^2z\,(x\,dz + z\,dx) = 0.$$

Diese Gleichung läßt sich durch x^2 dividieren. Es wird:

$$(2 - z^2 + z^2)\,dx + xz\,dz = 0.$$

Indem man durch x dividiert, erzielt man eine Trennung der Variabeln:

$$\frac{2\,dx}{x} + z\,dz = 0. \text{ Dies ergibt integriert:}$$

$$2 \ln x + \frac{1}{2} z^2 = 2 \ln C \text{ oder, da } z = \frac{y}{x} \text{ ist:}$$

$$2 \ln \frac{x}{C} + \frac{1}{2} \left(\frac{y}{x}\right)^2 = 0.$$

Dies ist die Lösung der obigen Differentialgleichung.

Die komplette lineare Differentialgleichung erster Ordnung.

Wir sahen oben, daß die homogene lineare Differentialgleichung erster Ordnung stets durch Trennung der Variablen lösbar ist. Ist auch ein Faktor mit y^0 vorhanden, so heißt die Gleichung komplett. Sie lautet: $\frac{dy}{dx} + \varphi_1(x) y + \varphi_2(x) = 0$, wo $\varphi_1(x)$ und $\varphi_2(x)$ unabhängig von y sind.

Es gibt mehrere Methoden, um diese Gleichung aufzulösen.

Wir betrachten zunächst die Auflösung mit Hilfe des sogenannten **integrierenden Faktors.**

Dazu schreiben wir die Gleichung in der Form:

$$dy + [\varphi_1(x) \cdot y + \varphi_2(x)] dx = 0.$$

Wir hatten nun früher (vgl. S. 316) gesehen, daß eine Funktion $M(x, y) \cdot dx + N(x, y) dy = 0$ ein totales Differential du darstellt, falls $\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x}$ ist. Dann läßt sich aus $du = 0$ die Funktion $u =$ Konstante bestimmen. u ist dann abhängig von y und x, mit anderen Worten, es ist eine Gleichung zwischen den endlichen Werten x und y aufgefunden.

Es ist aber die Gleichung 1 im allgemeinen kein totales Differential, da die Bedingung

$$\frac{\partial M(x, y)}{dy} = \frac{\partial N(x, y)}{dx}$$

nicht erfüllt ist.

Es läßt sich aber eine Funktion $\psi(x)$ finden, mit der man die Gleichung 1 multipliziert und sie dadurch in ein totales Differential verwandelt. Diese Funktion $\psi(x)$ nennt man den **integrierenden Faktor**, da die Gleichung 1 durch seine Anwendung in ein totales Differential verwandelt wird und sich infolgedessen eine Funktion $f(x, y) = C$ bestimmen läßt, die eine Lösung der vorgelegten Differentialgleichung darstellt und aus der sich ohne Mühe $y = \varphi(x)$ berechnen läßt.

Wir suchen zunächst den integrierenden Faktor $\psi(x)$.

Der besseren Übersicht wegen bezeichnen wir $\varphi_1(x)$ mit $-a_1$ und $\varphi_2(x)$ mit $-a_0$. Dann lautet die Gleichung 1:

$$\frac{dy}{dx} = a_1 y + a_0 \text{ oder}$$

$$dy - (a_1 y + a_0) dx = 0.$$

Wir multiplizieren mit dem vorläufig noch unbekannten integrierenden Faktor $\psi(x)$ und erhalten:

1. $$du = \psi(x)\,dy - (a_1 y + a_0)\,\psi(x)\,.\,dx = 0.$$

Hier ist $M(x,y) = -(a_1 y + a_0)\,\psi(x)$
$N(x,y) = \psi(x)$. Daraus folgt:

$$\frac{\partial M(x,y)}{dy} = -a_1\,\psi(x) \text{ und}$$

$$\frac{\partial N(x,y)}{dx} = \psi'(x).$$

Da $\frac{\partial M(x,y)}{dy} = \frac{\partial N(x,y)}{dx}$ sein muß, falls Ausdruck 1 ein totales Integral darstellt, so wird:

$$-a_1\,\psi(x) = \psi'(x). \text{ Oder}$$

$$\frac{\psi'(x)}{\psi(x)}\,dx = -a_1\,dx.$$

Da auf der linken Seite der Zähler die Ableitung des Nenners ist, so lautet das Integral (vgl. S. 374):

$$\int \frac{\psi'(x)}{\psi(x)}\,dx = \ln \psi(x). \text{ Also wird:}$$

$$\ln \psi(x) = \int -a_1\,dx$$

$$\underline{\psi(x) = e^{-\int a_1 dx}.}$$

Hierdurch ist der integrierende Faktor bestimmt.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, die Funktion $f(x,y)$ aus dem totalen Differential 1 zu berechnen auf Grund der früher (S. 417) entwickelten Regeln.

Das totale Differential lautet:

$$du = N(x,y)\,dy + M(x,y)\,dx = \psi(x)\,dy - (a_1 y + a_0)\,\psi(x)\,dx = 0.$$

Wir bilden zuerst den Ausdruck:

$$u = \int N(x,y)\,dy = \int \psi(x)\,dy = \int e^{-\int a_1 dx}\,.\,dy = y\,.\,e^{-\int a_1 dx} + X.$$

Jetzt ist hier noch X als Funktion nur von x zu berechnen:

Da $\frac{\partial\left(y\,.\,e^{-\int a_1 dx}\right)}{\partial x} = y\,\frac{\partial\,e^{-\int a_1 dx}}{\partial\left(-\int a_1\,dx\right)}\,.\,\frac{d\left(-\int a_1\,dx\right)}{dx} = y\,e^{-\int a_1 dx}\,.\,(-a_1)$, so wird

$$\frac{du}{dx} = -y\,e^{-\int a_1 dx}\,.\,a_1 + \frac{dX}{dx} = M(x,y) = -(a_1 y + a_0)\,\psi(x).$$

Also $\frac{dX}{dx} - a_1 y . e^{-\int a_1 dx} = -(a_1 y + a_0) . e^{-\int a_1 dx}$.

Daraus folgt: $\frac{dX}{dx} = -a_0 e^{-\int a_1 dx}$.

Folglich ist

$$X = -\int a_0 . e^{-\int a_1 dx} . dx.$$

Es ist also

$$u = y . e^{-\int a_1 dx} + X = y . e^{-\int a_1 dx} - \int a_0 . e^{-\int a_1 dx} = C.$$

Daraus erhält man

$$2. \qquad y = \left[C + \int a_0 . e^{-\int a_1 dx}\right] e^{\int a_1 dx}.$$

Dies ist die Lösung der linearen Differentialgleichung erster Ordnung:

$$\frac{dy}{dx} = a_1 y + a_0,$$

wo a_1 und a_0 Funktionen von x sind.

Der integrierende Faktor lautet: $\psi(x) = e^{-\int a_1 dx}$.

Bei den praktischen Anwendungen kann man natürlich direkt die allgemeine Formel 2 benutzen. Es ist jedoch ebenso einfach und dabei instruktiver, zunächst den integrierenden Faktor zu berechnen und sodann nach Aufstellung des totalen Differentials du dieses totale Differential von neuem als solches zu lösen.

Es sei z. B. folgende Gleichung zu integrieren:

Beispiel 1: $$\frac{dy}{dx} = x^3 + \frac{y}{x}.$$

Hier ist $a_0 = x^3$; $a_1 = \frac{1}{x}$.

Der integrierende Faktor wird

$$\psi(x) = e^{-\int a_1 dx} = e^{-\int \frac{dx}{x}} = e^{-\ln x} = e^{\ln x^{-1}} = x^{-1} = \frac{1}{x}.$$

Hiermit multiplizieren wir die Gleichung und erhalten:

$$du = \frac{1}{x} dy - \left(x^2 + \frac{y}{x^2}\right) dx = 0.$$

Jetzt wird

$$u = \int \frac{1}{x} dy + X = \frac{y}{x} + X.$$

Ferner ist $\frac{du}{dx} = \frac{\partial\left(\frac{y}{x}\right)}{\partial x} + \frac{dX}{dx} = -\frac{y}{x^2} + \frac{dX}{dx}$.

Also $-\frac{y}{x^2} + \frac{dX}{dx} = -x^2 - \frac{y}{x^2}$.

Demnach $dX = -x^2\,dx$ und

$$X = -\int x^2\,dx = -\frac{1}{3}x^3.$$

Es wird also $u = \frac{y}{x} + X = \frac{y}{x} - \frac{1}{3}x^3 = C$.

Folglich $y = \left(\frac{1}{3}x^3 + C\right)x$.

Wir wollen nachsehen, ob diese Lösung die Differentialgleichung befriedigt.

Es wird $\frac{dy}{dx} = \frac{d\left(\frac{1}{3}x^4 + Cx\right)}{dx} + \frac{4}{3}x^3 + C$.

Die rechte Seite der Differentialgleichung wird:

$$x^3 + \frac{y}{x} = x^3 + \frac{1}{3}x^3 + C = \frac{4}{3}x^3 + C.$$

Die Differentialgleichung wird also durch

$$y = \left(\frac{1}{3}x^3 + C\right)x$$

befriedigt.

Beispiel 2:

Es soll integriert werden

$$\frac{dy}{dx} + \frac{y}{x} = x^3.$$

Hier ist $a_1 = -\frac{1}{x}$; $a_0 = x^3$.

Der integrierende Faktor wird:

$$\psi(x) = e^{-\int a_1\,dx} = e^{+\int\frac{dx}{x}} = e^{\ln x} = x.$$

Multipliziert man obige Gleichung mit x, so erhält man:

$$x\frac{dy}{dx} + y = x^4.$$

Oder, indem man auf die Form des totalen Differentials bringt:

$$du = x\,dy + (y - x^4)\,dx = 0.$$

Jetzt ist:

$$u = \int x\,dy + X = xy + X.$$

Weiterhin wird:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = y + \frac{dX}{dx} = y - x^4.$$

Also:

$$dX = -x^4 \,.\, dx \quad \text{und}$$

$$X = -\int x^4 \,.\, dx = -\frac{1}{5} x^5.$$

Es wird also

$$u = xy - \frac{1}{5} x^5 = C.$$

Daraus berechnet sich folgender Wert von y:

$$xy = \frac{1}{5} x^5 + C.$$

$$y = \frac{1}{5} x^4 + \frac{C}{x}.$$

Dies ist die Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dx} + \frac{y}{x} = x^3.$$

In der Tat ist $\frac{dy}{dx} = \frac{4}{5} x^3 - \frac{C}{x^2}$. Eingesetzt in Gleichung I ergibt sich:

$$\frac{4}{5} x^3 - \frac{C}{x^2} + \frac{\frac{1}{5} x^4 + \frac{C}{x}}{x} = x^3.$$

Da $\frac{4}{5} x^3 - \frac{C}{x^2} + \frac{1}{5} x^3 + \frac{C}{x^2} = x^3$ ist, so wird die linke Seite gleich der rechten, quod erat demonstrandum.

Beispiel 3: Als letztes Beispiel wählen wir die Gleichung:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2y}{x+1} + (x+1)^3.$$

Es ist $a_0 = (x+1)^3$ und $a_1 = \frac{2}{x+1}$. Folglich wird der integrierende

Faktor $\psi(x) = e^{-\int a_1 dx} = e^{-\int \frac{2}{x+1} dx} = e^{-2 \ln (x+1)} = e^{\ln (x+1)^{-2}} = \frac{1}{(x+1)^2}$.

Mit diesem Faktor multiplizieren wir die obige Gleichung und erhalten das totale Differential:

$$du = \frac{1}{(x+1)^2} dy - \frac{1}{(x+1)^2}\left[\frac{2y}{x+1} + (x+1)^3\right] dx = 0.$$

Oder

$$du = \frac{1}{(x+1)^2} dy - \left[\frac{2y}{(x+1)^3} + x + 1\right] dx = 0.$$

Es wird also

$$u = \int \frac{dy}{(x+1)^2} + X = \frac{y}{(x+1)^2} + X.$$

Wir bilden jetzt $\frac{\partial u}{\partial x}$. Es ist $\frac{\partial\left(\frac{y}{(1+x)^2}\right)}{\partial x} = y \frac{\partial\left(\frac{1}{(1+x)^2}\right)}{\partial x} =$

$$= y \frac{\partial\left(\frac{1}{1+x}\right)^2}{\partial(1+x)} \cdot \frac{d(1+x)}{dx} = y \cdot \left(-2(1+x)^{-3}\right) \cdot 1 = -\frac{2y}{(1+x)^3}$$

Folglich wird

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{2y}{(x+1)^3} + \frac{dX}{dx} = -\left[\frac{2y}{(x+1)^3} + x + 1\right] = 0.$$

Also $\frac{dX}{dx} = -(x+1)$. Oder integriert:

$$X = -\int (x+1)\, dx = -\frac{1}{2}(x+1)^2.$$

Es wird also:

$$u = \frac{y}{(x+1)^2} - \frac{1}{2}(x+1)^2 = C. \text{ Folglich:}$$

$$y = C(x+1)^2 + \frac{1}{2}(x+1)^4.$$

Wir bestätigen das erhaltene Resultat und bilden:

$$\frac{dy}{dx} = 2C(x+1) + \frac{1}{2} \cdot 4(x+1)^3 = 2C(x+1) + 2(x+1)^3.$$

Andrerseits ist $\frac{dy}{dx} = \frac{2y}{x+1} + (x+1)^3 = 2C(x+1) + (x+1)^3 + (x+1)^3 =$

$$2C(x+1) + 2(x+1)^3.$$

Der gefundene Wert für y ist also in der Tat eine Lösung der obigen Differentialgleichung.

Gewöhnliche Differentialgleichungen höherer Ordnung.

Wir haben im vorhergehenden betrachtet, wie man die linearen Differentialgleichungen erster Ordnung zu lösen vermag. Nicht lineare Differentialgleichungen erster Ordnung, sowie Differentialgleichungen zweiter und höherer Ordnung sind im allgemeinen durch Quadraturen nicht mehr lösbar.

Um wenigstens kurz eine Vorstellung davon zu geben, wie man bei der Lösung solcher Differentialgleichungen verfährt, wollen wir erwähnen, daß man in diesen komplizierten Fällen y in der Umgebung eines Punktes a nach steigenden Potenzen von x — a in eine Reihe entwickelt. Sobald es dann gelingt, für diese Reihe den Konvergenzbeweis zu erbringen, stellt die ermittelte Reihe eine Lösung der vorgelegten Differentialgleichung dar. Es liegt in der Natur der Sache, daß hierzu häufig schwierige funktionentheoretische Untersuchungen erforderlich sind.

Eine ganze Reihe von speziellen Fällen sind allerdings auch bei den Gleichungen höheren Grades noch durch Quadraturen lösbar. Wir betrachten nur noch folgende beide Fälle, nämlich die Gleichungen zweiter Ordnung:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = f(x); \text{ und } \frac{d^2y}{dx^2} = f(y).$$

Also der zweite Differentialquotient eine Funktion nur von x oder eine Funktion nur von y.

1. $\frac{d^2y}{dx^2} = f(x)$.

Dieser Fall erledigt sich leicht durch doppelte Integration.

Es wird, da $\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d\frac{dy}{dx}}{dx}$ ist: $d\left(\frac{dy}{dx}\right) = f(x)\,dx$.

Also $\frac{dy}{dx} = \int f(x)\,dx + C_1 = \varphi_1(x) + C_1$.

Durch nochmalige Integration folgt dann:

$$y = \int \varphi_1(x)\,dx + C_1x + C_2.$$

Wie man sieht, enthält die Lösung der Differentialgleichung zweiter Ordnung zwei willkürliche Konstanten C_1 und C_2. Dies ist allgemein der Fall bei allen Differentialgleichungen zweiter Ordnung.

2. $\frac{d^2y}{dx^2} = f(y)$.

Dieser Fall läßt sich auf folgende Art erledigen:

Man bezeichne $\frac{dy}{dx} = p$, und erhält dann $\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d\left(\frac{dy}{dx}\right)}{dx} = \frac{dp}{dx}$.

Folglich ist: $\frac{dp}{dx} = f(y)$ oder $dp = f(y)\,dx$.

Um p als Funktion von y zu bestimmen, müssen wir in dieser Gleichung dx durch p und y ausdrücken.

Es ist $dx = \frac{dy}{p}$.

Folglich wird $dp = f(y) \cdot \frac{dy}{p}$.

Oder $p\,dp = f(y)\,dy$.

Dies integriert ergibt

$$\frac{1}{2} p^2 = \int f(y)\,dy + C_1 \quad \text{oder}$$

$$\frac{dy}{dx} = \sqrt{2\int f(y)\,dy + 2C_1}.$$

Daraus läßt sich dann leicht x als Funktion von y bestimmen. Es wird

$$dx = \frac{dy}{\sqrt{2\int f(y)\,dy + 2C_1}} \quad \text{und}$$

$$x = \int \frac{dy}{\sqrt{2\int f(y)\,dy + 2C_1}} + C_2.$$

Ein Beispiel möge das Verfahren erläutern.

Beispiel. Es soll integriert werden:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{y}{a^2}.$$

Es wird $\frac{dp}{dx} = -\frac{y}{a^2}$ und $dx = \frac{dy}{p}$. Also ist:

$$p\,dp = -\frac{y}{a^2} \cdot dy \quad \text{und}$$

$$\frac{1}{2} p^2 = -\int \frac{y\,dy}{a^2} = -\frac{1}{2a^2} \cdot y^2 + C_1.$$

Also wird $p = \pm \sqrt{2C_1 - \frac{y^2}{a^2}} = \pm \frac{1}{a} \sqrt{c_2{}^2 - y^2} = \frac{dy}{dx}$.

Da C_1 willkürlich ist, so haben wir $\frac{2C_1}{a_2} = C_2{}^2$ gesetzt.

Jetzt ist $\int dx = \pm a \int \frac{dy}{\sqrt{c_2{}^2 - y^2}}$ und nach Gl. 12*a*, S. 372.

$$\pm x = a \arcsin\left(\frac{y}{c_1}\right) + c_2.$$

IX. KAPITEL.

Die Kombinatorik, Wahrscheinlichkeits- und Ausgleichungsrechnung.

Diese drei mathematischen Spezialgebiete hängen untereinander eng zusammen. Die Lehre von den kombinatorischen Operationen ist eine Vorbedingung für das Studium der Wahrscheinlichkeitsrechnung und diese wieder ist notwendig für die naturwissenschaftlich so wichtige Ausgleichungsrechnung. Indessen gewinnen sowohl die Kombinatorik wie auch die Wahrscheinlichkeitsrechnung, abgesehen von ihrem mathematischen Interesse, allmählich auch eine steigende Anwendung in den Naturwissenschaften: Die Kombinatorik z. B. in der Vererbungslehre und Statistik, die Wahrscheinlichkeitsrechnung in bestimmten Teilen der Physik z. B. beim zweiten Wärmesatz und anderswo.

Wir wollen hier diese mathematischen Disziplinen hauptsächlich mit Rücksicht auf die Ausgleichungsrechnung behandeln und beginnen mit den kombinatorischen Operationen.

Die Kombinationslehre.

Man unterscheidet drei verschiedene Arten, gegebene Elemente miteinander zu kombinieren, nämlich die Permutation, die Variation und die Kombination im engeren Sinne. Es seien z. B. die Elemente a, b, c gegeben. Dann permutiert man diese Elemente, indem man sie in allen denkbaren Anordnungen zusammenstellt, aber so, daß die Zahl der permutierten Elemente stets dieselbe bleibt, mit anderen Worten: in jeder Permutation müssen stets alle Elemente vorhanden sein.

Die Permutationen von a, b, c sind also:

a b c b a c c a b
a c b b c a c b a. (Permutationen von a, b, c.)

Die Anzahl der Permutationen bezeichnet man mit P(n). Demgegenüber sind bei den Variationen nicht alle Elemente in jeder Variation vertreten, sondern nur eine bestimmte, für jede Variation festzusetzende Anzahl. Sind z. B. n Elemente vorhanden, und sollen in jeder Variation nur p Elemente vorkommen, so nennt man dies: n Elemente zur pten Klasse variieren, und zwar ohne Wiederholung, wenn in jedem Komplex jedes Element nicht öfter als einmal vorkommen darf.

Sollen also z. B. drei Elemente a, b, c zur 2ten Klasse variiert werden ohne Wiederholung, so ergeben sich folgende Variationen:

a b b a c a (Variationen von a, b, c zur 2ten Klasse
a c b c c b ohne Wiederholung).

Man hat für die Anzahl der Variationen die Bezeichnung $V_p(n)$ d. h. $V_p(n)$ ist die Anzahl der Variationen von n Elementen zur pten Klasse ohne Wiederholung.

Bei den Variationen unterscheiden sich die einzelnen Komplexe teilweise nur durch die Anordnung der Elemente von einander, z. B. a b und b a. b a ist eine Permutation von a b. Betrachtet man Komplexe, die durch Permutation auseinander entstehen, als gleich, so entstehen aus den Variationen die Kombinationen:

n Elemente zur pten Klasse ohne Wiederholung kombinieren heißt also, je p der n Elemente zusammenstellen, ohne daß Komplexe auftreten, die Permutationen von einander sind, und ohne daß ein Komplex das gleiche Element mehr als einmal enthält. Kombinationen von a, b, c zur 2ten Klasse sind also:

a b　　b c　(Kombinationen von a, b, c zur 2ten Klasse ohne
a c　　　　Wiederholung).

Man bezeichnet die Anzahl der Kombinationen von n Elementen zur pten Klasse mit $K_p(n)$.

Unsere nächste Aufgabe wird jetzt sein, die Permutations-, Variations- und Kombinationszahlen zu berechnen, sowie einige damit im Zusammenhang stehende wichtigere Aufgaben zu erledigen.

Die Permutationen.

Es soll berechnet werden, wieviel Permutationen von n von einander verschiedenen Elementen möglich sind. $P(n) = ?$

Offenbar ist $P(2) = 2$; denn von zwei Elementen a b existieren nur die Permutationen a b und b a. Es komme jetzt ein 3tes Element c hinzu. Dieses 3te Element kann an erster, zweiter oder dritter Stelle stehen. Jedesmal sind für die beiden anderen Elemente $P(2) = 2$ Permutationen möglich, so daß $P(3) = 3P(2)$ wird.

Kommt ein 4tes Element hinzu, so kann dies an 4 Stellen stehen und bei jeder Stelle ergeben sich $P(3)$ Permutationen der übrigen Elemente.

Also $P(4) = 4P(3)$.

Ebenso wird $P(5) = 5P(4)$. Und

$$P(n) = nP(n-1).$$

Es ist also

$$P(1) = 1. \qquad = 1!$$
$$P(2) = 1 \times 2. \qquad = 2!$$
$$P(3) = 1 \cdot 2 \times 3 \qquad = 3!$$
$$P(4) = 1 \cdot 2 \cdot 3 \times 4 \qquad = 4!$$

$$P(n) = 1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots . (n-1) \times n = n!$$

Hierbei nennt man n! in Worten „n Fakultät".

Es bedeutet das Produkt bestehend aus allen n ganzen positiven Zahlen.

Es ist folglich die Zahl der Permutationen von n Elementen $= n!$

Beispiel: Es soll berechnet werden, auf wieviel verschiedene Arten sich 7 verschiedene Elemente anordnen lassen.

Die Lösung lautet: Auf 7! Arten, also auf 5040 Arten.

Bei 10 Elementen erhält man bereits 3,628.800 Arten.

Es fragt sich jetzt, wie groß die Zahl der Permutationen ist, wenn unter den n Elementen gleichartige Elemente vorhanden sind. Die Zahl der Permutationen ist dann natürlich geringer.

Um sie zu berechnen, betrachten wir die 4 Elemente a_1 a_2 b c.

Diese haben 4! Permutationen. Wenn aber $a_1 = a_2$ ist, so wird z. B. $a_1 a_2 b c$ identisch mit $a_2 a_1 b c$. Zu jeder Permutation von $a_1 a_2 b c$ existiert augenscheinlich eine andere, bei der a_1 und a_2 vertauscht stehen und die durch Gleichsetzen von a_1 und a_2 identisch werden. Die Zahl der Permutationen von a a b c ist demnach halb so groß als die von $a_1 a_2 b c$, also gleich $\frac{4!}{2}$.

Sind von n Elementen a Elemente identisch, so kann man in ähnlicher Weise die Zahl der Permutationen berechnen. Bezeichnet man die a Elemente wieder mit Indices, so ergeben sich a! Permutationen von $a_1 a_2 \ldots a_a$. Je a! Permutationen werden also identisch, sobald $a_1 = a_2 = \ldots = a_a$ wird.

Es ist also die Gesamtzahl der Permutationen von n Elementen, unter denen a identisch sind:

$$P(n) = \frac{n!}{a!}.$$

Ebenso ergibt sich, falls mehrere Arten von identischen Elementen existieren, die Zahl der Permutationen von n Elementen, unter denen a Elemente der einen Art, b der anderen, c einer dritten Art identisch sind:

$$P(n) = \frac{n!}{a!\,b!\,c!}.$$

Beispiel: Wie viel Komplexe lassen sich bilden aus den Elementen a a a b c c c:

Es ist n = 7. a kommt 3mal, c ebenfalls 3mal vor.

$$\text{Also } P(n) = \frac{7!}{3!\,1!\,3!} = \frac{1.2.3.4.5.6.7}{1.2.3.1.2.3} = 140.$$

Ohne Wiederholung hätten sich aus 7 Elementen 5040 Komplexe ergeben.

Wir gehen jetzt über zur Bestimmung der Variationszahlen $V_p(n)$.

Variationen.

Um die Zahl $V_p(n)$ zu berechnen, d. h. die Zahl der Variationen zur kten Klasse aus n Elementen, gehen wir von den Variationen der ersten Klasse aus.

Es ist $V_1(n) = n$, da jede Variation gleich einem der Elemente n ist.

Die Zahl $V_2(n)$ der Variationen zur 2ten Klasse ergibt sich folgendermaßen: Sind die Elemente a, b, c . . . n, so erhält man Variationen, die mit a beginnen, in der Zahl $n-1$: nämlich mit ab, ac . . . . an.

Ebenso beginnen mit b $n-1$ Variationen.
„ „ „ c $n-1$ „

Ebenso beginnen mit n $n-1$ Variationen.

Also gibt es insgesamt $n(n-1)$ Variationen, d. h. $V_2(n) = n(n-1)$.

Jetzt ergibt sich leicht $V_3(n)$. Mit a beginnen so viel Variationen 3ter Klasse, als sich aus den übrig bleibenden Gliedern Variationen zur 2ten Klasse bilden lassen. Es lassen sich aber aus $n-1$ Gliedern $(n-1)(n-2)$ Variationen zur 2ten Klasse bilden. Ebenso erhält man für mit b, c . . . n beginnende Variationen 3ter Klasse $(n-1)(n-2)$, so daß insgesamt $V_3(n) = n(n-1)(n-2)$ wird.

Indem man diese Art der Ableitung fortsetzt, erhält man

$$V_p(n) = n(n-1)(n-2)\ldots(n-p+1) = \frac{n!}{(n-p)!}!$$

Diese Zahl von Variationen gilt für Variationen ohne Wiederholung. Es darf also in keinem Komplex ein Element mehr als einmal vorkommen.

Für Variationen mit Wiederholung, bezeichnet mit $V^w_p(n)$, erhält man:

$$V^w_p(n) = n^p.$$

Es ist nämlich $V^w_2(n)$ die Zahl der Komplexe aus n Elementen zur 2ten Klasse variiert, folgendermaßen zu bestimmen:

Mit a beginnen n Komplexe, da hier im Gegensatz zu oben auch a selbst folgen darf. Mit b beginnen ebenfalls n Komplexe. Für jedes der n Elemente erhält man n Komplexe, also wird $V^w_2(n) = n^2$.

$V^w_3(n)$ berechnet sich ähnlich:

Mit n beginnen soviel Komplexe, als sich aus n Elementen Komplexe zur 2ten Klasse mit Wiederholung bilden lassen, also n^2 Komplexe. Da das gleiche für jedes andere Element gilt, so wird $V^w_3(n) = n^3$.

Ähnlich wird $V^w_p(n) = n^p$.

Beispiele: Wir wollen zwei leicht kontrollierbare Beispiele der erhaltenen Formeln $V_p(n) = \frac{n!}{(n-p)!}$ und $V^w_p(n) = n^p$ berechnen.

Wie groß ist die Anzahl der zweistelligen Zahlen, die aus den Zahlen 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 sich bilden lassen: Erstens ohne Wiederholung und zweitens mit Wiederholung? Die Zahlen 00, 01 . . . 09 wollen wir mit einbeziehen.

Es ist die Zahl n der Elemente $= 10$. $p = 2$.

Also wird $V_p(n) = \frac{10!}{(10-2)!} = \frac{10!}{8!} = 90.$

Die Anzahl der zweistelligen Zahlen mit Ausschluß derer, in denen dieselbe Ziffer doppelt vorkommt, ist gleich 90. Darf dieselbe Ziffer auch doppelt vorkommen, so erhält man $V_2^w(10) = 10^2 = 100$.

Kombinationen.

Die bei weitem wichtigste kombinatorische Operation ist die Kombination im engeren Sinne. Nach Definition ist $K_p(n)$ die Zahl der Komplexe der pten Klasse aus n Elementen so gebildet, daß nie Komplexe auftreten, die nur durch Permutation eines anderen Komplexes gebildet sind.

Auch hier unterscheiden wir wieder Kombinationen mit und ohne Wiederholung.

$K_p(n)$ läßt sich leicht aus dem oben bei den Permutationen und den Variationen Dargelegten ableiten.

Es ist $V_p(n)$ die Anzahl aller möglichen Komplexe der pten Klasse aus n Elementen. Greifen wir einen bestimmten Komplex heraus, so befinden sich unter den $V_p(n)$ Variationen soviel Komplexe, die daraus durch Permutation entstehen, als wie p Elemente Permutationen bilden, also p! Es sollen aber bei den Kombinationen diese p! Komplexe in einen zusammengezogen und als identisch betrachtet werden. Also wird

$$K_p(n) = \frac{V_p(n)}{p!}.$$

Da $V_p(n) = \frac{n!}{(n-p)!}$, so wird

$$K_p(n) = \frac{n!}{p!\,(n-p)!}$$

Man kürzt $K_p(n)$ ab in n_p (gelesen „n über p"). Es ist also

$$n_p = \frac{n!}{p!(n-p)!} = \frac{n(n-1)(n-2)\ldots(n-p+1)}{1.2.3\ldots p}.$$

Diese Zahlen spielen besonders beim binomischen und polynomischen Lehrsatz eine Rolle, sowie in der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Man nennt sie Kombinationszahlen, und zwar heißt bei n_p n die Basis und p der Index.

Wir berechnen noch die Zahl $K_p^w(n)$ der Kombinationen pter Klasse von n Elementen mit Wiederholungen. Diese Aufgabe läßt sich auf die Berechnung von Kombinationszahlen ohne Wiederholung zurückführen.

Es seien z. B. aus a, b, c, d, e die Kombinationen zur 3ten Klasse mit Wiederholungen gebildet. Sie lauten:

a a a	a b d	a e e	b c e	c d d
a a b	a b e	b b b	b d d	c d e
a a c	a c c	b b c	b d e	c e e
a a d	a c d	b b d	b e e	d d d
a a e	a c e	b b e	c c c	d d e
a b b	a d d	b c c	c c d	d e e
a b c	a d e	b c d	c c e	e e e.

Jetzt läßt man den ersten Buchstaben jedes Komplexes unverändert, den 2ten ersetzt man durch den nächsten des Alphabetes, den dritten durch den übernächsten. Es werden so z. B. die ersten Glieder der ersten Vertikalreihe:

abc   abd   abe   abf   abg   acd   ace.

Auf diese Arten werden alle Kombinationen 3ter Klasse der Elemente a, b, c, d, e, f, g gebildet ohne Wiederholung. Es treten hierbei $p-1$ neue Elemente auf und es wird, da die Gesamtzahl der Elemente jetzt $(n+p-1)$ ist:

$$K_p^w(n) = K_p(n+p-1) = (n+p-1)_p = \frac{(n+p-1)!}{p!\,(n-1)!}$$

Es mögen noch einige Beispiele für die kombinatorischen Operationen folgen:

Beispiele:

1. Auf wieviel Arten lassen sich 9 Karten so verteilen, daß jede von drei Personen drei Karten erhält?

Es ist hier zunächst $n = 9$, $p = 3$, $n - p = 6$.

Also wird $K_p(n) = \frac{9!}{3!\,6!} = \frac{1.2.3.4.5.6.7.8.9}{1.2.3.1.2.3.4.5.6} = 84.$

Die ersten 3 Karten lassen sich auf 84 Arten verteilen.

Jetzt bleiben noch 6 Karten, bei jeder der 84 Verteilungen der ersten drei Karten. Die nächsten 3 Karten lassen sich auf $K_3(6)$ Arten verteilen.

Es ist aber:

$$K_3(6) = \frac{6!}{3!\,3!} = 20.$$

Die dann noch übrig bleibenden 3 Karten lassen sich nur noch auf eine Art verteilen. Es gibt also $84 \cdot 20 = 1680$ Arten, um die 9 Karten unter 3 Spieler so zu verteilen, daß jeder 3 Karten erhält.

2. Es soll die Zahl der Pentapeptide sowie der Tripeptide berechnet werden, die sich aus 5 verschiedenen Aminosäuren bilden lassen, wenn in jedem Polypeptid jede Aminosäure nur einmal vorkommt. Bei der Bildung der Polypeptide spielt, abgesehen von den in einen Komplex eintretenden Elementen, auch ihre Stellung eine Rolle.

Sind 5 Aminosäuren gegeben und soll die Zahl der Pentapeptide bestimmt werden, so hat man alle möglichen Permutationen von 5 Elementen zu bilden.

Es gibt also $P(5) = 5! = 120$ Pentapeptide.

Die Zahl der Tripeptide ist die Anzahl der Variationen von 5 Elementen zur 3ten Klasse, also

$$V_3(5) = \frac{5!}{2!} = 60 \text{ Tripeptide.}$$

Dürfen in jedem Pentapeptid die Aminosäuren in beliebiger Wiederholung auftreten, so erhält man als Gesamtzahl aller möglichen Penta-

peptide die Zahl der Variationen von 5 Elementen zur 5ten Klasse mit Wiederholung:

$$V_5^w(5) = 5^5 = 3125.$$

Darf in jedem Tripeptid jede Aminosäure auch mehr als einmal vorkommen, so hat man die Zahl der Variationen von 5 Elementen zur 3. Klasse mit Wiederholungen zu bilden. Es wird

$$V_3^w(5) = 5^3 = 125.$$

3. Wie groß ist die Zahl der optisch aktiven Verbindungen mit n asymmetrischen Kolbenstoffatomen?

Für jedes asymmetrische Kohlenstoffatom existiert eine rechtsdrehende and eine linksdrehende Form, sie heißen a_1 und a_2. Ein zweites Atom habe die Formen b_1 und b_2. Dann gibt es folgende Kombinationen:

$$\begin{matrix} a_1 b_1 & a_2 b_1 \\ a_1 b_2 & a_2 b_2 \end{matrix} = 2 \cdot 2 = 2^2.$$

Tritt ein drittes Atom hinzu, so kombiniert sich jede Form des dritten Atoms mit den 2^2 Kombinationen der beiden ersten Atome.

Die Zahl der Kombinationen ist also $= 2 \cdot 2^2 = 2^3$.

In dieser Weise fortfahrend, erhält man für n Atome 2^n Kombinationen.

Die Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Ihre Hauptanwendung finden die kombinatorischen Operationen in der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Dies wird ohne weiteres klar, wenn wir den mathematischen Ausdruck der Wahrscheinlichkeit ins Auge fassen. Man bezeichnet nämlich als „Wahrscheinlichkeit" eines Ereignisses den Bruch, dessen Zähler die Anzahl der dem Ereignis günstigen, dessen Nenner die Anzahl der überhaupt möglichen Fälle bildet.

Bei einem Würfel sind z. B. 6 Würfe möglich, so daß die Zahl der überhaupt möglichen Fälle $= 6$ ist. Die Zahl 1 ist nur einmal vorhanden, so daß bei einem Wurf die Zahl der für 1 günstigen Fälle 1 beträgt. Die Wahrscheinlichkeit, die Zahl 1 zu werfen, ist demnach gleich $\frac{1}{6}$.

Man spricht von einer Wahrscheinlichkeit a priori und a posteriori. Der eben betrachtete Fall des Würfels liefert ein Beispiel für eine Wahrscheinlichkeit a priori. Man kann hier von vorneherein den Wert des Wahrscheinlichkeitsbruches feststellen, indem man die Zahl der günstigen und der möglichen Fälle aus den Bedingungen der Aufgabe berechnet. Demgegenüber spricht man von einer Wahrscheinlichkeit a posteriori, wenn die Zahl der günstigen Fälle durch Beobachtung oder auch durch das Experiment bekannt ist. Angenommen z. B. man habe unter 37 Würfen

6mal die 1 erhalten, so erhielte man als Wahrscheinlichkeit w für das Auftreten des Wurfes 1:

$$w = \frac{6}{37}; \text{ nahezu gleich } \frac{1}{6}.$$

In der naturwissenschaftlichen Anwendung wird man besonders häufig die Wahrscheinlichkeit a posteriori benutzen. Je größer die Zahl der Beobachtungen, um so genauer wird die so erschlossene Wahrscheinlichkeit sein, d. h., um so genauer mit der Wahrscheinlichkeit a priori zusammentreffen, falls diese zugänglich ist. Diese Tatsache nennt man das „Gesetz der großen Zahlen".

Wenn die Zahl der günstigen Fälle null ist, so ist die Wahrscheinlichkeit $\frac{0}{n} = 0$. Ist dagegen die Zahl der günstigen Fälle gleich der Zahl der überhaupt möglichen Fälle, so ergibt sich: $w = \frac{n}{n} = 1$.

$w = 1$ bedeutet also die Gewißheit eines Ereignisses.

Wir sehen gleichzeitig, daß die Wahrscheinlichkeitszahlen alle zwischen 0 und 1 liegen müssen.

Besonders hervorheben wollen wir noch den Fall $w = \frac{1}{2}$.

Er bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen eines Ereignisses eben so groß ist, wie die Wahrscheinlichkeit für das Nichteintreffen des Ereignisses. Die Wahrscheinlichkeit $w = \frac{1}{2}$ ist z. B. vorhanden. aus einer weißen und einer schwarzen Kugel eine weiße Kugel herauszuziehen.

Ist w die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Ereignisses, so ist $1 - w$ die Wahrscheinlichkeit für das Nichteintreten. Dies ergibt sich daraus, daß beide Fälle alle Möglichkeiten umfassen. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten muß also gleich der Gewißheit $= 1$ sein. Also

$$w + x = 1.$$
$$x = 1 - w.$$

Einige Sätze über Wahrscheinlichkeiten.

1. Wenn unter n Fällen ein Ereignis E_1 die Wahrscheinlichkeit w_1 hat, ein anderes Ereignis E_2 die Wahrscheinlichkeit w_2, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß E_1 oder E_2 eintrifft:

$$\underline{w_{(1,2)} = w_1 + w_2}.$$

Sei nämlich die Zahl der möglichen Fälle n. Die Zahl der für E_1 günstigen Fälle $= p_1$, die der für E_2 günstigen Fälle $= p_2$. Dann ist die Zahl der für das Eintreffen von E_1 oder E_2 günstigen Fälle $= p_1 + p_2$.

Es ist also

$$\frac{p_1}{n} + \frac{p_2}{n} = \frac{p_1 + p_2}{n} \text{ oder}$$

$$w_1 + w_2 = w_{(1,2)}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit einem Würfel 1 oder 4 zu werfen, ist also $\frac{1}{3}$. Denn es ist:

$$w_1 = \frac{1}{6}; \quad w_2 = \frac{1}{6}.$$

$$w_{(1,2)} = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}.$$

Dasselbe Gesetz gilt für mehr als 2 Ereignisse.

2. Im Gegensatz zu dieser Art, zwei oder mehrere Wahrscheinlichkeiten zu vereinigen, steht folgender Fall:

Es sei die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses E_1: $w_1 = \frac{p_1}{n_1}$. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit W, daß gleichzeitig ein anderes Ereignis E_2 mit der Wahrscheinlichkeit $w_2 = \frac{p_2}{n_2}$ eintrifft?

Die Zahl der möglichen Fälle wird jetzt offenbar $= n_1 . n_2$, da jede Möglichkeit von E_1 sich mit allen Möglichkeiten von E_2 kombinieren kann. Ebenso wird die Zahl der günstigen Fälle gleich $p_1 . p_2$. Demnach wird

$$W = \frac{p_1 \cdot p_2}{n_1 . n_2} = w_1 . w_2.$$

Die Wahrscheinlichkeit wird also kleiner. Es sei z. B. die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, mit 2 Würfeln die beiden 1 zu werfen.

Es ist $w_1 = \frac{1}{6}$; $w_2 = \frac{1}{6}$.

Also $W = \frac{1}{6} . \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$.

Unter 36 Würfen wird also 1mal der gewünschte Fall eintreten.

Dasselbe Gesetz gilt natürlich auch, wenn die Ereignisse E_1 und E_2 nicht gleichzeitig, sondern nacheinander eintreten. Auch lassen sich mehr als 2 Ereignisse in dieser Weise zusammenstellen.

Es ist also die Wahrscheinlichkeit, daß 4 Ereignisse mit den Wahrscheinlichkeiten w_1, w_2, w_3, w_4 gleichzeitig eintreffen $= w_1 . w_2 . w_3 . w_4$.

Z. B. soll die Wahrscheinlichkeit berechnet werden, 2mal mit einem Würfel die Zahl 1, dann 2mal die Zahl 5 zu werfen. Jede einzelne Wahrscheinlichkeit ist hier gleich $\frac{1}{6}$. Es wird also

$$W = \frac{1}{6} . \frac{1}{6} . \frac{1}{6} . \frac{1}{6} = \frac{1}{1296}.$$

Unter 1296 Fällen wird der gewünschte nur 1mal auftreten.

3. Hat ein Ereignis E_1 die Wahrscheinlichkeit w_1, ein anderes E_2 die Wahrscheinlichkeit w_2, so ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von E_1 und E_2 nacheinander

$$W = w_1 \,.\, w_2.$$

Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen von E_1 und E_2 in beliebiger Reihenfolge ist aber so viel mal größer, als sich Permutationen von E_1 und E_2 bilden lassen, da sowohl $E_1 E_2$ wie auch die Permutation $E_2 E_1$ günstige Fälle darstellen.

Es wird also $W = P(2) \,.\, w_1 \,.\, w_2 = 2!\, w_1\, w_2$.

Ebenso wird bei drei Ereignissen die Wahrscheinlichkeit, daß diese drei Ereignisse in irgend einer Reihenfolge auftreten:

$$W = 3!\, w_1\, w_2\, w_3.$$

Ähnlich läßt sich die Wahrscheinlichkeit bei mehr als drei Ereignissen berechnen.

Die Wahrscheinlichkeit von Ursachen.

Wir wenden uns jetzt der Betrachtung der Wahrscheinlichkeit von Ursachen zu.

Es seien in drei Urnen je n Kugeln vorhanden. In der ersten Urne a weiße Kugeln, in der zweiten Urne b und in der dritten Urne c weiße Kugeln.

Dann sind die Wahrscheinlichkeiten, aus jeder der Urnen eine weiße Kugel zu ziehen:

$$w_1 = \frac{a}{n};\ w_2 = \frac{b}{n};\ w_3 = \frac{c}{n}.$$

Wenn jetzt aus irgend einer der Urnen eine weiße Kugel gezogen wird, ohne daß man weiß, aus welcher, so stehen die Wahrscheinlichkeiten W_1, W_2 und W_3, die Kugeln der Urne 1, 2 oder 3 entnommen zu haben, im Verhältnis von $\frac{a}{n} : \frac{b}{n} : \frac{c}{n}$ oder im Verhältnis von $a : b : c$.

Da die weiße Kugel aus einer der drei Urnen entnommen sein muß, so muß die Summe der Wahrscheinlichkeiten W_1, W_2 und W_3, die weiße Kugel der ersten, zweiten oder dritten Urne entnommen zu haben, $= 1$ sein. Es ist also:

1. $W_1 + W_2 + W_3 = 1$. Andrerseits:
2. $W_1 : W_2 : W_3 = w_1 : w_2 : w_3$.

Aus 2. folgt z. B.

$W_1 : (W_1 + W_2 + W_3) = w_1 : (w_1 + w_2 + w_3)$.

Also wird: $W_1 = \dfrac{w_1}{w_1 + w_2 + w_3}$.

Ebenso $W_2 = \dfrac{w_2}{w_1 + w_2 + w_3}$ und $W_3 = \dfrac{w_3}{w_1 + w_2 + w_3}$.

Allgemein kann man sagen, daß die Wahrscheinlichkeit, daß eine bestimmte Ursache U_1 ein Ereignis E hervorgerufen hat, gleich $W_1 = \frac{w_1}{\sum w_i}$ ist, wo w_1 die Wahrscheinlichkeit des Eintretens des Ereignisses durch die Ursache U_1, die anderen $\sum w_i$ zusammensetzenden Wahrscheinlichkeiten die für das Eintreten von E durch die Ursachen U_2, U_3, etc. bedeuten.

Beispiele.

1. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit W, daß eine Urne, aus der man eine weiße Kugel gezogen hat und in der sich 10 Kugeln befinden, 4 weiße Kugeln unter den 10 vorhandenen enthält?

Sind 4 weiße Kugeln unter 10 vorhanden, so ist $w_4 = \frac{4}{10}$.

Außer dieser Ursache für das Ziehen von einer weißen Kugel, sind noch die neun anderen Ursachen möglich, daß 1, 2, 3, 5 — 10 weiße Kugeln vorhanden sind. Es ist also:

$$W = \frac{\frac{4}{10}}{\frac{1}{10} + \frac{2}{10} + \frac{3}{10} + \frac{4}{10} + \frac{5}{10} + \frac{6}{10} + \frac{7}{10} + \frac{8}{10} + \frac{9}{10} + \frac{10}{10}} = \frac{4}{55}$$

2. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß 10 weiße Kugeln vorhanden sind?

$$W = \frac{\frac{10}{10}}{\sum\limits_{i=1}^{i=10} \frac{i}{10}} = \frac{10}{55} = \frac{2}{11}.$$

3. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß 2 oder 3 weiße Kugeln vorhanden sind?

Es handelt sich hier um die oben (S. 440) erwähnte alternative Wahrscheinlicheit, die gleich der Summe der einzelnen Wahrscheinlichkeiten ist. Also

$$W = \frac{\frac{3}{10} + \frac{2}{10}}{\sum\limits_{i=10}^{i=1} \frac{i}{10}} = \frac{5}{55} = \frac{1}{11}.$$

4. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 weiße Kugeln vorhanden sind?

$$W = \frac{\sum\limits_{i=10}^{i=1} \frac{i}{10}}{\sum\limits_{i=10}^{i=1} \frac{i}{10}} = 1.$$

Dieser Fall ergibt, wie sich von selbst versteht, die Gewißheit 1.

Der wahrscheinlichste Wert der Ursache.

Bisher hatten wir jede einzelne der für das Ereignis E in Betracht kommenden Ursachen als gleichsam qualitativ verschieden angesehen. Man kann aber die Wahrscheinlichkeit einer Ursache auch dann berechnen, wenn man die Ursache als Größe auffaßt. Hat die Ursache den Wert x, so wird die Wahrscheinlichkeit von E eine Funktion von x sein:

$$w = f(x).$$

Ist also das Ereignis E wirklich eingetreten, so wird die Wahrscheinlichkeit W des Wertes x für die Ursache gleich der aus x fließenden Wahrscheinlichkeit f(x) sein, dividiert durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Ursachen, d. h.

$$W = \frac{f(x)}{\Sigma f(x)}.$$

Wenn der Größenwert x der Ursache kontinuierlich sich verändert, so wird

$$W = \frac{f(x)\,dx}{\Sigma f(x)\,dx} = \frac{f(x)\,dx}{\int_b^a f(x)\,dx}.$$

Hier sind a und b die Grenzen, innerhalb deren sich die Ursache bewegt.

Soll schließlich die Wahrscheinlichkeit W dafür gefunden werden, daß die Ursache x zwischen den Grenzen m und n sich befindet, so wird der Zähler die Summe aller zwischen m und n befindlichen Werte von f(x)dx.

$$\text{Also } W = \frac{\int_n^m f(x)\,dx}{\int_b^a f(x)\,dx}.$$

Auf diese Art ist es möglich, nicht nur die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten, der Betrachtung zugrunde gelegten Ursache für das Ereignis E zu berechnen, sondern auch den wahrscheinlichsten Wert der Ursache zu bestimmen. Es wird nämlich diejenige Ursache oder derjenige Wert einer Ursache der wahrscheinlichste sein, dessen Wahrscheinlichkeitsausdruck $W = \dfrac{\int_n^m f(x)\,dx}{\int_b^a f(x)\,dx}$ ein Maximum ist.

Beispiel: Es sei der wahrscheinlichste Wert x einer Ursache zu berechnen, wenn das Ereignis E aus x mit der Wahrscheinlichkeit sin x folgt und x zwischen den Grenzen o und π liegt. Es soll also, falls die Ursache die Größe x hat, das Ereignis E mit der Wahrscheinlichkeit sin x

eintreten, und es wird gefragt, welcher Wert von x der wahrscheinlichste ist, wenn E wirklich eintritt.

Es wird $W = \frac{\sin x\, dx}{\int_0^\pi \sin x\, dx} = \frac{\sin x\, dx}{-[\cos x]_0^\pi} = \frac{\sin x\, dx}{+2}$.

Damit W ein Maximum wird, muß sin x ein Maximum (s. S. 351) werden, also $\frac{d \sin x}{dx} = \cos x = 0$. Dies ist für $x = \frac{\pi}{2}$ der Fall.

Also $x = \frac{\pi}{2}$.

Der wahrscheinlichste Wert der Ursache x ist demnach $\frac{\pi}{2}$. Die Wahrscheinlichkeit ist aber, trotzdem sie für $x = \frac{\pi}{2}$ ein Maximum ist, unendlich klein, da sie ein Differential ist. Sie wird endlich, wenn der wahrscheinliche Wert von x zwischen bestimmten Grenzen liegen darf, z. B.

$W = \frac{\int_b^a \sin x\, dx}{\int_0^\pi \sin x\, dx}$. Wir werden bald die Bedeutung der Berechnung des wahrscheinlichsten Wertes einer Ursache kennen lernen, nämlich in der Ausgleichungsrechnung.

Die Ausgleichungsrechnung.

Die Ausgleichungsrechnung beschäftigt sich mit der Beurteilung der Fehler von Beobachtungen, sowie vor allem damit, aus mehreren vorhandenen Beobachtungen den wahrscheinlichsten Wert herauszufinden, sie „auszugleichen".

Es ist ja bekanntlich unmöglich, irgend einen Wert mit absoluter Genauigkeit festzustellen. Wenn der unbekannte wirkliche Wert einer Größe x ist, so wird man durch Beobachtung nicht den Wert x erhalten, sondern davon abweichende Werte a, b, c, d, e, etc.

Die Differenz x—a, x—b, x—c, x—d usw. nennt man den Fehler v der Messung, und es fragt sich, wie man aus einer Reihe von Messungen a, b, c, d usw. den wahren oder vielmehr, da der wahre Wert x_w unzugänglich ist, den wahrscheinlichsten Wert x erhält.

Haben alle ausgeführten Messungen den gleichen Grad der Genauigkeit, so wird man den wahrscheinlichsten Wert erhalten, indem man das arithmetische Mittel bildet. Es wird also bei 3 Beobachtungen

$x = \frac{a + b + c}{3}$. Bei n Beobachtungen: $x = \frac{\sum_1^n a_i}{n}$

Meistens jedoch sind die einzelnen Beobachtungen nicht von gleicher Genauigkeit, und es fragt sich, wie man jetzt den wahrscheinlichsten Wert auffindet.

Bevor wir diesen Fall näher betrachten, wollen wir ein für die ganze Ausgleichungsrechnung grundlegendes Gesetz ableiten, nämlich das *Gauß*sche Fehlergesetz.

Das *Gauß*sche Fehlergesetz.

Wenn x der wahre Wert einer Größe ist, so wird bei jeder Beobachtung ein bestimmter Fehler v_1, v_2 usw. auftreten. Wenn wir nun die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Fehlers bestimmen könnten, so wäre es uns nach den in der Wahrscheinlichkeitsrechnung dargelegten Grundsätzen auch möglich, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Systems von Fehlern zu berechnen. Und andererseits könnte man nach S. 441 den für das Auftreten einer bestimmten Gruppe von Fehlern erhaltenen Ausdruck zu einem Maximum machen und erhielte den wahrscheinlichsten Wert der gesuchten Größe, da für deren Wert die erhaltene Kombination der Fehler die größte Wahrscheinlichkeit hat.

Mit anderen Worten, man betrachtet den Ausgleichswert einer Größe als die Ursache eines Ereignisses E; und als dieses Ereignis betrachtet man die gefundene Kombination der Fehler. Freilich kennt man in der Praxis die wirklichen Fehler keineswegs, aber wir werden sehen, wie man diesem Übelstand abhilft.

Es kommt also zunächst alles darauf an, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Fehlers Δ zu kennen, sie sei $\varphi(\Delta)$. Diese Funktion $\varphi(\Delta)$ muß jetzt im speziellen bestimmt werden. Ist sie bekannt, so setzt man den Wert irgend eines Fehlers Δ in $\varphi(\Delta)$ ein und erhält die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Fehlers Δ. Man sieht sofort, daß mit wachsendem Δ die Funktion $\varphi(\Delta)$ kleiner werden muß, da die Wahrscheinlichkeit für größere Fehler geringer ist, als die für kleinere Fehler.

Es seien n Beobachtungen gemacht worden mit den Fehlern $\Delta_1, \Delta_2 \ldots \Delta_n$. Es sei $\Delta_1 = x - a_1$, $\Delta_2 = x - a_2$ $\Delta_n = x - a_n$. Dann ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten jedes einzelnen dieser Fehler gleich $\varphi(\Delta_1)$; $\varphi(\Delta_2)$; ... $\varphi(\Delta_n)$. Die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Auftreten von Δ_1, Δ_2 ... und Δ_n ist

$$1. \qquad W = \varphi(\Delta_1)\ \varphi(\Delta_2)\ \varphi(\Delta_3) \ldots \varphi(\Delta_n).$$

Aus der Bedingung, daß W ein Maximum wird, berechnen wir die Form von $\varphi(\Delta)$.

Außer der Bedingung W = Max. haben wir noch für die Fehler die Gleichung

$$2. \qquad \Delta_1 + \Delta_2 + \ldots + \Delta_n = 0.$$

Es folgt dies aus dem Satz vom arithmetischen Mittel.

Wir verfahren jetzt folgendermaßen:

Wir logarithmieren Gleichung 1. Dies ergibt:

$$\ln W = \ln \varphi(\Delta_1) + \ln \varphi(\Delta_2) + \ldots + \ln \varphi(\Delta_n).$$

Jetzt differenzieren wir nach x. Da $\frac{dW}{dx} = 0$ sein soll, so wird auch $\frac{d \ln W}{dx} = 0$.

Also wird:

$$3.\quad \frac{1}{W}\frac{dW}{dx} = \frac{1}{\varphi(\Delta_1)} \cdot \frac{d\varphi(\Delta_1)}{dx} + \frac{1}{\varphi(\Delta_2)} \cdot \frac{d\varphi(\Delta_2)}{dx} + \ldots \frac{1}{\varphi(\Delta_n)} \cdot \frac{d\varphi(\Delta_n)}{dx} = 0$$

Es ist aber $\frac{d\varphi(\Delta_1)}{dx} = \frac{d\varphi(\Delta_1)}{d\Delta_1} \cdot \frac{d\Delta_1}{dx} = \frac{d\varphi(\Delta_1)}{d\Delta_1} \cdot \frac{d(x - a_1)}{dx} = \frac{d\varphi(\Delta_1)}{d\Delta_1}$.

Setzen wir also der Abkürzung wegen

$$4.\quad \frac{1}{\varphi(\Delta_1)} \cdot \frac{d\varphi(\Delta_1)}{d\Delta_1} = f(\Delta_1),$$ so wird Gleichung 3

$$5.\quad f(\Delta_1) + f(\Delta_2) + f(\Delta_3) + \ldots f(\Delta_n) = 0.$$

Dieser Ausdruck enthält die ersten Ableitungen der Fehlerfunktion. Man kann jetzt leicht beweisen, daß die Ableitungen von $f(\Delta_i)$ nach Δ_i untereinander gleich sind. Es ist nämlich nach Gleichung 2:

$$6.\quad \Delta_n = -\Delta_1 - \Delta_2 \ldots - \Delta_{n-1}.$$

Jetzt setzt man 6 in 5 ein und erhält:

$$f(\Delta_1) + \ldots + f(\Delta_i) + \ldots + f(\Delta_{n-1}) + \ldots + f(-\Delta_1 - \Delta_2 - \ldots - \Delta_i - \ldots - \Delta_{n-1}) = 0.$$

Differenziert man alsdann nach Δ_i, so wird $\frac{df(\Delta_1)}{d\Delta_i} = 0$.

Es folgt:

$$\frac{df(\Delta_i)}{d\Delta_i} + \frac{df(-\Delta_1 - \Delta_2 - \ldots - \Delta_i \ldots - \Delta_{n-1})}{d\Delta_i} = 0.$$ Oder

$$\frac{df(\Delta_i)}{d\Delta_i} + \frac{df(\Delta_n)}{d\Delta_n} \cdot \frac{d\Delta_n}{d\Delta_i} = 0.$$

Es ist aber $\frac{d\Delta_n}{d\Delta_i} = \frac{d(-\Delta_1 - \Delta_2 \ldots - \Delta_i \ldots - \Delta_{n-1})}{d\Delta_i} = -1$.

Also $\frac{df(\Delta_i)}{d\Delta_i} - \frac{df(\Delta_n)}{d\Delta_n} = 0$. Oder

$$7.\quad \frac{df(\Delta_i)}{d\Delta_i} = \frac{df(\Delta_n)}{d\Delta_n}.$$

Ähnliches gilt für die anderen Fehler Δ_1; Δ_2 etc. Beide Seiten der Gleichung enthalten aber keine gemeinsame Variable, sie müssen also, da sie gleich sind, gleich einer Konstanten k sein. Also:

8. $$\frac{d f(\Delta_i)}{d \Delta_i} = k.$$

Auf Grund dieses Ergebnisses ist es jetzt leicht möglich, die Fehlerfunktion zu bestimmen, indem man von $\frac{d f(\Delta)}{d \Delta} = k$ aus rückwärts $\varphi(\Delta)$ sucht.

9. Es wird $f(\Delta) = \int k \, d\Delta = k\Delta + c_1 = \frac{1}{\varphi(\Delta)} \cdot \frac{d\varphi(\Delta)}{d\Delta}$.

$c_1 = 0$, da 9 in 5 eingesetzt ergibt:

$k(\Delta_1 + \ldots + \Delta_n) + nc_1 = 0$. Also $c_1 = 0$ (nach Gleichung 2).

Man erhält also

$$\frac{1}{\varphi(\Delta)} \cdot \frac{d\varphi(\Delta)}{d\Delta} = k\Delta.$$

Durch nochmalige Integration folgt:

$$\int \frac{1}{\varphi(\Delta)} \cdot d\varphi(\Delta) = \ln \varphi(\Delta) = \int k\Delta \, d\Delta + \ln c = \frac{1}{2} k\Delta^2 + \ln c, \text{ d. h.}$$

10. $$\ln \varphi(\Delta) = \frac{1}{2} k\Delta^2 + \ln c. \text{ Also wird}$$

11. $$\varphi(\Delta) = c\, e^{\frac{1}{2} k \Delta^2}.$$

Man pflegt jetzt statt $\frac{1}{2}k$ den Wert $-h^2$ zu setzen und erhält:

11 *a*. $$\varphi(\Delta) = c\, e^{-h^2 \Delta^2}.$$

Dies ist der Wert der Wahrscheinlichkeitsfunktion. Es gelingt jetzt noch leicht, die Konstante c zu bestimmen.

Nach S. 416 ist

12. $$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} dt = \sqrt{\pi}.$$

Andrerseits muß sein

13. $$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = \int_{-\infty}^{+\infty} c\, e^{-h^2 \Delta^2} d\Delta = 1,$$

da dies die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß die Fehler Δ zwischen den Grenzen $\pm\infty$ liegen. Dies ist offenbar gewiß.

Setzt man jetzt in 13 $h\Delta = t$, so wird, da $d\Delta = \frac{dt}{h}$ ist

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} c\, e^{-t^2}\, dt = \frac{1}{h}\, c . \sqrt{\pi} = 1.$$

14. Demnach $c = \frac{h}{\sqrt{\pi}}$. Dies eingesetzt in 11 a gibt als definitiven Wert der *Gauß*schen Fehlerfunktion:

$$\varphi(\Delta) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} . e^{-h^2 \Delta^2}.$$

Das Gesetz der kleinsten Quadrate.

Aus der *Gauß*schen Fehlerfunktion folgt ohne Schwierigkeit die berühmte Methode der kleinsten Quadrate.

Es sei x der wahrscheinlichste Wert einer beobachteten Größe.

Die wirklichen Beobachtungen seien a_1; a_2; ...; a_n.

Dann sind $x - a_1 = v_1$; $x - a_2 = v_2$; ...; $x - a_n = v_n$ die sogenannten übrig bleibenden Fehler.

Die Wahrscheinlichkeit des Fehlers v_1 ist gleich $\varphi(v_1)$.

Die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen von $v_1, v_2, \ldots v_n$

$$W = \varphi(v_1) . \varphi(v_2) \ldots \varphi(v_n).$$

Jetzt setzen wir die *Gauß*sche Fehlerfunktion ein und erhalten:

$$W = \frac{h_1 . h_2 \ldots h_n}{\sqrt{\pi}^{\,n}} . e^{-(h_1^2 v_1^2 + h_2^2 v_2^2 + \ldots + h_n^2 v_n^2)}.$$

Es ist nun aber derjenige Wert von x der wahrscheinlichste, für den die Wahrscheinlichkeit des Fehlersystems $v_1, v_2 \ldots v_n$ ein Maximum wird. W wird aber ein Maximum, wenn der Exponent von e ein Minimum wird, also

$$h_1^2 v_1^2 + h_2^2 v_2^2 + \ldots + h_n^2 v_n^2 = \text{Minimum}.$$

Die Bedingung ist also, daß die Summe der mit den Konstanten h multiplizierten Quadrate der Beobachtungsfehler ein Minimum ist.

Man ersetzt jetzt noch h_i^2 durch andere Konstanten, indem man statt h_i^2 die Konstante p_i setzt, die stets positiv ist. Es wird dann:

$$p_1 v_1^2 + p_2 v_2^2 + \ldots + p_n v_n^2 = [p v^2] = \text{Minimum}.$$

Durch das Einschließen des Ausdrucks in eckige Klammern drückt man in der Ausgleichungsrechnung die Summenbildung aus.

Die Ausgleichung einfacher Beobachtungen.

Sind bei einer Messung eines Wertes x die Beobachtungen a_1: a_2; ...: a_n gemacht worden, so daß $v_1 = x - a_1$; $v_2 = x - a_2$; usw., so wird derjenige Wert von x der wahrscheinlichste, für den gilt:

$$\frac{d[p v^2]}{dx} = 0.$$

Es ist aber $\frac{d(p v^2)}{dx} = p \cdot \frac{d(x-a)^2}{dx} = 2 p (x - a) = 2 p \cdot v.$

Also $\frac{d[p v^2]}{dx} = [2 p v] = 0.$

Oder $[p v] = 0.$

Setzt man jetzt $v = x - a$ ein, so erhält man

$$[p] x - [p a] = 0; \text{ und}$$

$$x = \frac{[p a]}{[p]} = \frac{p_1 a_1 + p_2 a_2 + \ldots p_n a_n}{p_1 + p_2 + \ldots + p_n}.$$

Man nennt hier die Konstanten p, mit denen die Beobachtungen multipliziert werden müssen, die „Gewichte“ der Beobachtungen.

Um uns die Praxis des Ausgleichens verstehen zu lassen, ist es nötig, zunächst uns mit diesen Gewichten zu beschäftigen.

Das Maß der Präzision und die Gewichte.

Die Wahrscheinlichkeit für den Fehler Δ war $\varphi(\Delta) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 \Delta^2}$.

Die Wahrscheinlichkeit, daß der Fehler einer Beobachtungsreihe zwischen $+\gamma$ und $-\gamma$ liegt, ist

$$W_1 = \frac{\int_{-\gamma}^{+\gamma} \frac{h}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-h^2 \Delta^2} d\Delta}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 \Delta^2} d\Delta} = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_{-\gamma}^{+\gamma} e^{-h^2 \Delta^2} d\Delta = \frac{2h}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{+\gamma} e^{-h^2 \Delta^2} d\Delta;$$

da der Nenner alle möglichen Fehler umfaßt, also gleich der Gewißheit = 1 ist.

Man setzt jetzt $h_1 \Delta = t$, also $d\Delta = \frac{dt}{h_1}$, woraus folgt:

$$W_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{h_1 \gamma} e^{-t^2} \cdot dt.$$

In einer anderen Beobachtungsreihe ist die Wahrscheinlichkeit für den Fehler $\pm\delta$:

$$W_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{h_2\delta} e^{-t^2} dt.$$

W_1 und W_2 unterscheiden sich nur durch die Grenzen des Integrals: damit also $W_1 = W_2$ ist, muß sein:

$$h_1\gamma = h_2\delta,$$

d. h. damit in der ersten Beobachtungsreihe ein Fehler γ ebenso wahrscheinlich ist, wie ein Fehler δ in der zweiten Reihe, muß sich die der ersten Reihe eigentümliche Konstante h_1 zu der der zweiten Reihe eigentümlichen umgekehrt verhalten, wie die gleich wahrscheinlichen Fehler:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{\delta}{\gamma}.$$

Man nennt h das Maß der Präzision.

Oben hatten wir gesetzt:

$\frac{h_1^2}{h_2^2} = \frac{p_1}{p_2}$. Also wird:

$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\delta^2}{\gamma^2}$, d. h. die Gewichte der Beobachtungen verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der gleichwahrscheinlichen Fehler.

Dieser Satz erlaubt sofort die Gewichte zu bestimmen, wenn wir die Fehler gleicher Wahrscheinlichkeit kennen.

Der mittlere Fehler.

Statt der wahrscheinlichen Fehler setzt man in der Praxis besser den sogenannten mittleren Fehler. Den wahrscheinlichen Fehler nennt man denjenigen Fehler, dessen Wahrscheinlichkeit $= \frac{1}{2}$ ist.

Den mittleren Fehler E definiert man durch folgende Gleichung

$$E^2 = \frac{1}{n}(\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \ldots + \Delta_n^2) = \frac{\Sigma\Delta^2}{n}.$$

d. h., das Quadrat des mittleren Fehlers ist gleich der Summe der Quadrate der einzelnen Fehler, dividiert durch die Zahl der Beobachtungen. Außer dem mittleren Fehler kämen a priori auch noch andere Fehlermaße zur Beurteilung der Genauigkeit einer Beobachtungsreihe in Betracht. Wir wollen uns das Nötige an einem Beispiel klar machen.

Es seien z. B. bei einer Wägung folgende Fehler gefunden worden.

Nummer der Beobachtung	Positive Fehler	Negative Fehler	Δ^2
1	+ 2		4
2		— 2	4
3	+ 3		9
4		— 3	9
5	+ 4		16
6		— 4	16

Durchschnittlicher Fehler: ± 3.
Mittlerer Fehler: $\pm\sqrt{9{,}67} = \pm 3{,}11$.

Eine andere Reihe habe ergeben:

Nummer der Beobachtung	Positive Fehler	Negative Fehler	Δ^2
1	+ 3		9
2		— 3	9
3	+ 3		9
4		— 3	9
5	+ 3		9
6		— 3	9

Durchschnittlicher Fehler: ± 3.
Mittlerer Fehler: ± 3.

Wenn wir jetzt das arithmetische Mittel aus den Fehlern als Maß der Fehler ansehen wollten, so erhalten wir in beiden Reihen 0. Das arithmetische Mittel bietet also kein Maß für die erhaltenen Fehler. Wohl ist dies beim sogenannten durchschnittlichen Fehler der Fall, den man erhält, indem man alle Fehler positiv nimmt, addiert und durch die Zahl der Beobachtungen dividiert. Also

$$F_D = \pm \frac{1}{n} \Sigma(\Delta), \text{ wo } (\Delta) \text{ den absoluten Wert bedeutet.}$$

Es wird

$$F_D = \pm \frac{18}{6} = \pm 3 \text{ in der ersten und}$$

$$F_D = \pm \frac{18}{6} = \pm 3 \text{ in der zweiten Reihe.}$$

Jetzt wollen wir auf Grund der Definition 1 die mittleren Fehler berechnen. Man erhält

Reihe I: $\frac{\Sigma \Delta^2}{n} = \frac{58}{6} = 9{,}67$. Also $\varepsilon = \pm \sqrt{9{,}67} = \pm 3{,}11$.

Reihe II: $\frac{\Sigma \Delta^2}{n} = \frac{54}{6} = 9$. Also $\varepsilon = \pm \sqrt{9} = \pm 3$.

Mit anderen Worten, die Genauigkeit des einzelnen Wertes in den beiden Reihen ist, gemessen nach dem durchschnittlichen Fehler, die gleiche; gemessen nach dem mittleren Fehler in der ersten Reihe geringer, da der mittlere Fehler größer ist. Dies rührt daher, daß beim mittleren Fehler die größeren Abweichungen stärker ins Gewicht fallen, da alle Abweichungen quadratisch gemessen werden. In der Tat entspricht dies dem natürlichen Empfinden, größere Abweichungen stärker ins Gewicht fallen zu lassen. Man betrachtet deshalb als Maß des Fehlers in der Ausgleichungsrechnung den Ausdruck:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n}}.$$

Es läßt sich nun nachweisen, daß der mittlere Fehler gleich dem wahrscheinlichen Fehler w ist, multipliziert mit 1,4826.

Also $\varepsilon = 1{,}4826\, w$.

Und $w = 0{,}67449\, \varepsilon$.

Daraus folgt $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{w_1}{w_2}$, d. h. die mittleren Fehler verhalten sich wie die wahrscheinlichen Fehler und weiter, eingesetzt in Gl. 1, S. 451.

$$1. \qquad \frac{p_1}{p_2} = \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}.$$

Also die Gewichte zweier Beobachtungen verhalten sich umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer mittleren Fehler. Setzt man demnach für einen mittleren Fehler ε_1 das Gewicht $p_1 = 1$ fest, so erhält man aus Gleichung 1 das Gewicht der anderen Beobachtung:

$$2. \qquad \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_1}{\sqrt{p_2}} \text{ und } p_2 = \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_2^2}.$$

Wir sind jetzt imstande, sowohl die mittleren Fehler einer Beobachtungsreihe als auch die Gewichte zu bestimmen. Das Gewicht P des wahrscheinlichsten Wertes einer Beobachtungsreihe ist gleich der Summe der Gewichte der einzelnen Beobachtungen. Sind also z. B. n Beobachtungen ausgeführt worden und hat jede Beobachtung das Gewicht 1, so ist das Gewicht des wahrscheinlichsten Wertes $= n$.

Allgemein ist: $P = [p]$.

Also, wenn ε_1 der mittlere Fehler der Gewichtseinheit ist, so ist der mittlere Fehler E des wahrscheinlichsten Wertes (vgl. Gl. 2).

$$E = \pm \frac{\varepsilon_1}{\sqrt{[p]}}.$$

Sind also n Beobachtungen von gleicher Genauigkeit gemacht worden, so ist der mittlere Fehler des Resultates:

$$\varepsilon = \pm \frac{\varepsilon_1}{\sqrt{n}}.$$

Um im Besitz aller für die Praxis nötigen Formeln zu sein, ist aber noch ein letzter Schritt zu tun. Wir hatten bisher immer mit den Fehlern Δ operiert, als ob sie uns wirklich bekannt seien. In der Tat ist uns aber der wahre Wert der Größen Δ unbekannt. Wir finden auch nach der Ausgleichung nur den wahrscheinlichen Wert und wollen als die Abweichungen der Beobachtungen gegenüber diesen wahrscheinlichen Werten die Ausdrücke v_1; v_2; usw. einführen.

Es läßt sich zeigen, daß dann der Ausdruck des mittleren Fehlers sich etwas ändert. Es wird:

$$M = \pm \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n-1}} = \pm \sqrt{\frac{[v \cdot v]}{n-1}} \text{ (mittlerer Fehler der Gewichtseinheit)},$$

d. h. im Nenner steht nicht mehr die Zahl n der Beobachtungen, sondern n — 1, die Zahl der überschüssigen Beobachtungen, sobald man statt der wahren Fehler, die meistens unbekannt sind, die Fehler gegenüber dem wahrscheinlichen Wert benutzt.

Den mittleren Fehler des Resultates erhält man, indem man noch mit $\sqrt{n}$ dividiert, also $M_R = \pm \sqrt{\frac{[v^2]}{n(n-1)}}$, da das Gewicht des Resultates $= [p]$ und der mittlere Fehler umgekehrt proportional ist der Wurzel aus dem Gewicht, also umgekehrt proportional $\frac{1}{\sqrt{[p]}} = \frac{1}{\sqrt{[n]}}$.

Bei einer bestimmten Aufgabe verfährt man jetzt so, daß man vorläufig sich einen Mittelwert verschafft, z. B. durch Bildung des arithmetischen Mittels. Dann berechnet man die mittleren Fehler und benutzt diese zur Bestimmung der Gewichte der einzelnen Beobachtungen, mit denen man alsdann die definitive Ausgleichung vollzieht.

Wir wollen einige Beispiele von Ausgleichungen einfacher Beobachtungen anführen. Sie geben zugleich ein Bild, wie man solche Rechnungen übersichtlich durchführt.

Fehlerberechnung bei direkten Beobachtungen von gleichem Gewicht.

Beispiele:

1. Es sei eine Lösung gegeben, deren Gehalt an Schwefelsäure möglichst genau bestimmt werden soll. Es haben 6 Analytiker je 10 cm^3 mit Baryumchlorid gefällt. Das Gewicht jeder Bestimmung sei = 1. Es soll der mittlere und wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung sowie der mittlere und der wahrscheinliche Fehler des Resultates gefunden werden.

In 10 cm^3 sind gefunden mg $BaSO_4$	Fehler v gegenüber dem Mittelwert in $^1/_{10}$ mg		v^2
	+	−	
105·6	2		4
104·5		9	81
106·7	13		169
105·3		1	1
104·9		5	25
Mittel: 105·4			$[v^2] = 280$

Also ist der mittlere Fehler einer Beobachtung

$$m = \pm\sqrt{\frac{[v^2]}{n-1}} = \pm\sqrt{\frac{280}{4}} = \pm\sqrt{70} = \pm 8{\cdot}37.$$

Der mittlere Fehler des Resultates

$$M = \pm\sqrt{\frac{[v^2]}{(n-1)\,n}} = \pm\sqrt{\frac{280}{4\times 5}} = \pm\sqrt{14} = \pm 3{\cdot}74.$$

Die wahrscheinlichen Fehler sind $\frac{2}{3}$ mal so groß.

Also der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung = 5·58 und der wahrscheinliche Fehler des Resultates = 2·50.

2. Ein anderes Beispiel sei das folgende:

Es sei bei der Einstellung der *Wheatstone*schen Brücke folgende Länge des Meßdrahtes gefunden:

Länge des Meßdrahtes in mm	Fehler in mm		v^2
	+	−	
485		2·8	7·84
493	5·2		27·04
482		5·8	33·64
490	2·2		4·84
489	1·2		1·44
488	0·2		0·04
Mittel: 487·8	8·8	8·6	$[vv] = 74·84$

Also $m = \pm\sqrt{\frac{[v^2]}{n-1}} = \pm\sqrt{\frac{74\cdot84}{5}} = \pm 3\cdot87$ der mittlere Fehler einer Beobachtung.

$$M = \pm\sqrt{\frac{[v^2]}{n(n-1)}} = \pm\sqrt{\frac{74\cdot84}{5.6}} = \pm 1\cdot58.$$

Demnach ist die Länge des Drahtes $= 487\cdot8 \pm 1\cdot58$.

Fehlerberechnung und Ausgleichung direkter Beobachtungen von verschiedenen Gewichten.

Hierfür hatten wir oben (S. 450) als wahrscheinlichen Wert des gesuchten Wertes gefunden:

$$x = \frac{[p\,a]}{[p]}.$$

Der mittlere Fehler der Gewichtseinheit wird $\mu = \pm\sqrt{\frac{[p\,v\,v]}{n-1}}$.

Der mittlere Fehler eines Beobachtungswertes $m_1 = \pm\sqrt{\frac{[p\,v\,v]}{(n-1)\,p_1}}$.

Der mittlere Fehler des Endwertes x $M = \pm\sqrt{\frac{[p\,v\,v]}{(n-1)\,[p]}}$.

Ist eine Beobachtung zusammengefaßt aus n Einzelbeobachtungen von je dem Gewicht p, so ist das Gewicht des Resultates $= p\,n$.

Beispiel: Es soll wiederum in je 10 *cm*³ einer Lösung der Gehalt an H_2SO_4 bestimmt werden durch Fällen mit $BaCl_2$, und zwar durch drei Analytiker.

Analytiker 1 habe als Mittel aus 4 Bestimmungen 105·2 *mg* $BaSO_4$ gefunden
" 2 " " " " 2 " 106·1 " " "
" 3 " " " " 5 " 104·7 " " "

Es soll der wahrscheinliche Wert x, sein mittlerer Fehler, sowie der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen gefunden werden.

Analytiker	Zahl der Wiederholungen	Mittelwert in *mg*	Fehler v		$p\,v^2$
			+	—	
1	4	105·2	0·06		0·0144
2	2	106·1	0·96		1·8432
3	5	104·7		0·44	0·9680
		Daraus Mittel: 105·14			$[p\,v^2] = 2\cdot8256$

Es wird

$$x = \frac{[pa]}{[p]} = 10{\cdot}5 + \frac{4 \times 0{\cdot}2 + 2 \times 1{\cdot}1 - 5 \times 0{\cdot}3}{4 + 2 + 5} = 10{\cdot}5 + \frac{1{\cdot}5}{11} = 10{\cdot}64.$$

Der mittlere Fehler des Resultates ist:

$$M = \pm \sqrt{\frac{[pv^2]}{(n-1)[p]}} = \pm \sqrt{\frac{2{\cdot}8256}{2 \cdot 11}} = \pm 0{\cdot}36.$$

Fehlerberechnung von Funktionen von Beobachtungen.

Besonders wichtig wird die Fehlerberechnung, wenn es sich um Größen handelt, die von einer oder mehreren anderen beobachteten Größen abhängig sind. Dies wird in der Praxis der häufigere Fall sein. Es ist dann nötig, sich ein Bild über die Genauigkeit der Messung zu verschaffen, d. h. über den Einfluß, den jede der beobachteten Größen auf das Resultat ausübt. Durch solche Betrachtungen kann man die geeignetsten Bedingungen für die Beobachtungen finden, sowie weiterhin die Gewichte für eventuell nötige Ausgleichungen berechnen.

Gegeben sei eine Funktion $y = f(x)$. Die beobachtete Größe sei x. Die gesuchte y. Wenn jetzt bei der Messung von x ein Fehler Δx gemacht wird, so ergibt sich $y + \Delta y = f(x + \Delta x)$.

Indem man nun $f(x + \Delta x)$ nach *Taylor* (vgl. S. 338) nach steigenden Potenzen von Δx entwickelt, erhält man:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\,\Delta x + \ldots.$$

Die höheren Potenzen von Δx kann man vernachlässigen, da Δx eine kleine Größe ist.

Es wird also

$$\Delta y = f'(x)\,\Delta x \text{ und } \frac{\Delta y}{y} = \frac{f'(x)}{f(x)}\,\Delta x.$$

$\frac{f'(x)}{f(x)}\,\Delta x$ nennt man den relativen Fehler. Durch seine Betrachtung erhält man Aufschluß über die Genauigkeit der angewendeten Methode.

Beispiel:

1. Es soll in einer Lösung der Gehalt an Chrom bestimmt werden, einmal durch Fällen mittels NH_3 als Cr_2O_3; zweitens durch Fällen mit Blei als $PbCrO_4$. Vorausgesetzt sei, daß nur die Fehler der Wägung von Einfluß sind.

Es werde a gr Cr_2O_3; b gr $PbCrO_4$ gefunden.

Jetzt verhält sich, wenn g die gesuchte Menge Cr ist:

$$Cr_2O_3 : 2\,Cr = a : y_1$$
$$PbCrO_4 : Cr = b : y_2$$

$$\text{Also } y_1 = \frac{2\,Cr}{Cr_2O_3} . a = 0{\cdot}6847 . a$$
$$y_2 = \frac{Cr}{PbCrO_4} . b = 0{\cdot}1613 . b.$$

Wenn jetzt der gleiche wahrscheinliche Wägungsfehler $\Delta a = \Delta b$ gemacht wird, so erhält man

$$\Delta y_1 = \frac{2\,Cr}{Cr_2O_3} . \Delta a$$
$$\Delta y_2 = \frac{Cr}{PbCrO_4} . \Delta a.$$

Und die relativen Fehler:

$$\frac{\Delta y_1}{y_1} = \frac{\frac{2\,Cr}{Cr_2O_3} \Delta a}{\frac{2\,Cr}{Cr_2O_3}\, a} = \frac{\Delta a}{a}$$

$$\frac{\Delta y_2}{y_2} = \frac{\frac{Cr}{PbCrO_4} . \Delta a}{\frac{Cr}{PbCrO_4} . b} = \frac{\Delta a}{b} = \frac{\Delta a}{4.24 . a} \left(\text{da } b = \frac{2\,PbCrO_4}{Cr_2O_3} . a\right)$$

d. h. der relative Fehler ist im ersten Fall erheblich größer als im zweiten Fall, da a bedeutend kleiner ist als b.

2. Aus der Bedingung, daß der relative Fehler ein Minimum sein soll, läßt sich häufig schließen, unter welchen Umständen die Messung am genauesten ist.

Wir wählen das Beispiel der *Wheatstone*schen Brücke, wie sie z. B. bei Bestimmung von Leitungsfähigkeiten benutzt wird.

Ist y der gesuchte Widerstand, l die Länge des Meßdrahtes, x die Einstellung des Meßdrahtes bei Stromlosigkeit der Brücke und w der bekannte Widerstand, so wird [1])

$$\frac{y}{w} = \frac{x}{l - x}.$$

Es soll $\frac{f'(x)}{f(x)}$ ein Minimum werden. Man erhält zunächst

$$f'(x) = \frac{d\left(\frac{w . x}{l - x}\right)}{dx} = w . \frac{l}{(l - x)x^2}.$$

[1]) Vgl. *Kohlrausch*, Prakt. Physik. 3. Auflage. S. 319.

Also ist $\frac{f'(x)}{f(x)} = \frac{w \cdot \frac{1}{(1-x)^2}}{w \cdot \frac{x}{1-x}} = \frac{1}{x(1-x)}$. Dieser Ausdruck soll ein Minimum werden.

Man differenziert also nach x und erhält:

$$\frac{d\left(\frac{1}{x(1-x)}\right)}{dx} = + \frac{2x-1}{x^2(1-x)^2} = 0.$$

Dies ist der Fall für $2x - 1 = 0$. Oder $x = \frac{1}{2}$.

Der relative Fehler ist also am geringsten, wenn die Einstellung ungefähr in der Mitte der Brücke erfolgt. Man wird demnach w so wählen, daß diese Bedingung annähernd erfüllt ist.

Wenn eine Funktion f von mehr als einer zu beobachtenden Größe abhängig ist, so ergibt sich die Fehlerberechnung auf ähnliche Weise nach der Formel:

$$\Delta f = f(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z, \ldots) - f(x, y, z \ldots) =$$
$$\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial f}{\partial z} \Delta z \ldots$$

Daraus läßt sich der Einfluß eines Fehlers jeder einzelnen der beobachteten Größen x, y, z ... auf den Wert der Funktion f bestimmen.

Ausgleichung von Funktionen von Beobachtungen.

Die Ausgleichung auch komplizierter Beobachtungen geschieht nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die dabei in Betracht kommenden Erleichterungen der häufig recht umständlichen Rechnungen können wir hier nicht näher besprechen, da dies zu weit führen würde. Wer sich dafür interessiert, mag sie in der kleinen Anleitung von *Weitbrecht* oder in der Ausgleichungsrechnung von *Herz* (Sammlung *Schubert*) nachlesen.

Hier nur einige einfache Fälle, die das Prinzip erläutern sollen.

1. Beispiel:

Man soll in einer Substanz den Gehalt an irgend einem Stoff, z. B. an Chlor, feststellen. Durch eine Reihe von Analysen habe man gefunden, daß

a_1 *g* Substanz b_1 *g* Cl enthalten
a_2 „ „ b_2 „ „ „
a_3 „ „ b_3 „ „ „
a_n „ „ b_n „ „ „

Man betrachtet dann den gesuchten Prozentgehalt p als Konstante. Diese Konstante soll möglichst genau bestimmt werden. Zur Berechnung würde jedes einzelne der zusammengehörigen Wertepaare a_i; b_i genügen. Es ist aber gerade die Forderung der Ausgleichungsrechnung, aus allen, auch den überzähligen Bestimmungen einen wahrscheinlichsten Wert von x zu finden.

Es ist $p = 100 \cdot \frac{b}{a}$.

Wir schreiben die Gleichung so, daß links ein beobachteter Wert steht, also

$$b = \frac{ap}{100}.$$

Zwischen der gewogenen Menge von b_1; b_2 . . . und der aus der gewogenen Menge a berechneten Menge w_1 wird im allgemeinen eine Differenz, ein Fehler bestehen. Die *Gauß*sche Bedingung aber lautet, p soll so bestimmt werden, daß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum ist.

Also

$$\Sigma\left(b - \frac{ap}{100}\right)^2 = \text{Min.}$$

Hier ist also jetzt der Differentialquotient nach p, das hier als Variable betrachtet wird, $= 0$ zu setzen. Dann erhält man den Ausgleichswert von p, bei dem alle Beobachtungen benutzt und in einer Gleichung zusammengefaßt sind.

Es wird

$$\frac{d\Sigma\left(b - \frac{ap}{100}\right)^2}{dp} = \Sigma 2\left(b - \frac{ap}{100}\right) \cdot -\frac{a}{100} = 0.$$

Oder $\Sigma\left(b - \frac{ap}{100}\right) = 0.$

Und $\Sigma b = \frac{p}{100} \Sigma a.$

Und schließlich: $p = 100 \frac{\Sigma b}{\Sigma a}.$

2. Beispiel: Es soll die spezifische optische Drehung einer Substanz bestimmt und die erhaltenen verschiedenen Messungen durch Ausgleichung vereinigt werden.

Es ist die spez. Drehg. $[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot G}{S \cdot l \cdot s}$, wo α die gemessene Drehung, S das abgewogene Gewicht der Substanz, G das Gewicht von Substanz + Lösungsmittel, l die Länge der polarisierten Schicht, s das spezifische Gewicht der Lösung ist.

Wir betrachten $[\varkappa]_0$ als Konstante $= k$, die zu bestimmen ist. $\varkappa$ ist die Beobachtung, die gegenüber $k \cdot \frac{S.l.s}{G}$ einen Fehler v hat.

Dann soll sein: $\Sigma \left(\varkappa - k \frac{S.l.s}{G}\right)^2 = \text{Min.}$

Demnach

$$\frac{d \Sigma \left(\varkappa - k \frac{S.l.s}{G}\right)^2}{dk} = 0.$$

$$\Sigma \left[\left(\varkappa - k \cdot \frac{S.l.s}{G}\right) \cdot \left(-\frac{S.l.s}{G}\right)\right] = 0. \text{ Oder}$$

$$\Sigma \varkappa = \Sigma k \cdot \frac{S.l.s}{G}.$$

$$\text{Und } k = \frac{\Sigma \varkappa}{\Sigma \frac{S.l.s}{G}}.$$

3. **Beispiel:** Die Reaktionskonstante k einer monomolekularen Reaktion soll durch Ausgleichung berechnet werden.

Es ist $k t = \ln \frac{a}{a - x}$ (vgl. II. Teil).

t und x sind die Beobachtungen. Der Fehler v ist:

$$v_1 = t_1 - \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x_1}.$$

Also ergibt die Bedingung der kleinsten Quadrate:

$$\Sigma v^2 = \Sigma \left(t - \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}\right)^2 = \text{Min.}$$

Demnach ist

$$\frac{d \Sigma \left(t - \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}\right)^2}{dk} = 0.$$

Oder

$$\Sigma \left[t - \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}\right] \cdot \frac{d\left(t - \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}\right)}{dk} = \Sigma \left[t - \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}\right]$$

$$\left[- \ln \frac{a}{a - x} \cdot \left(-\frac{1}{k^2}\right)\right] = \Sigma \left[t - \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}\right] \frac{\ln \frac{a}{a - x}}{k^2} = 0.$$

Weiterhin also

$$\Sigma t \ln \frac{a}{a-x} - \frac{1}{k} \Sigma \left(\ln \frac{a}{a-x}\right)^2 = 0.$$

Und

$$k = \frac{\Sigma \left[\ln \left(\frac{a}{a-x}\right)\right]^2}{\Sigma \left[t \ln \frac{a}{a-x}\right]}.$$

Wenn man mehrere Größen sucht, so ist das Verfahren ähnlich. Durch partielles Differenzieren der Summe der Fehlerquadrate nach den gesuchten Größen erhält man für jede Unbekannte k eine Gleichung $\frac{\partial \Sigma v^2}{\partial k} = 0$, zusammen also soviel Gleichungen, als man Größen sucht.

Es ist jedoch, um kompliziertere Ausgleichungen durchzuführen, notwendig, die oben erwähnten *Gauß*schen Rechenverfahren zu benutzen.

Zweiter Teil.

Die Anwendung der höheren Analysis in der chemischen Kinetik und Gleichgewichtslehre.

Die chemische Kinetik.

Von den Anwendungen der höheren Analysis auf die für die Biochemie wichtigen Gebiete ist keine sorgfältiger bearbeitet als die chemische Kinetik.

Die chemische Kinetik behandelt den Zeitverlauf chemischer Reaktionen, und ihr Ziel ist, eine genaue mathematische Beschreibung dieses Verlaufes zu geben. Dies ist möglich geworden durch eine Hypothese, die man das Massenwirkungsgesetz nennt und die von *Guldberg* und *Waage* aufgestellt wurde.

Das Massenwirkungsgesetz besagt, daß die Stoffe aufeinander einwirken im Verhältnis ihrer wirksamen Massen. Es wird also die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge eines Stoffes proportional sein der in der Volumeinheit enthaltenen Masse dieses Stoffes. *Ostwald* vergleicht dies Gesetz mit dem Erkaltungsgesetz von *Newton*, nach welchem der Wärmeverlust eines Körpers proportional ist der Temperaturdifferenz des Körpers gegen seine Umgebung. Ähnlich ist die umgesetzte Menge einer Substanz proportional der Differenz der in dem betrachteten Zeitmoment vorhandenen Masse gegenüber der Masse o. Man unterscheidet nun Reaktionen im homogenen und solche im heterogenen System. Unter einem homogenen System versteht man dabei ein System, in welchem alle reagierenden

Stoffe sich in einer, gleichmäßig zusammengesetzten Phase befinden. Demgegenüber ist ein heterogenes System dadurch gekennzeichnet, daß in ihm die reagierenden Stoffe sich in mehreren, durch freie Oberflächen getrennten Phasen befinden. Hierbei kann es sich um sogenannte makro- oder mikroheterogene Systeme handeln, auf deren Definition und Unterscheidung wir später zurückkommen.

I. Reaktionen im homogenen System.

(Bearbeitet von **E. Eichwald.**)

1. Vollständige Reaktionen.

Ist x die zur Zeit t umgesetzte Menge, a die Anfangskonzentration, so erhält man auf Grund des Massenwirkungsgesetzes: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$, da im Moment t nur noch die Masse $a-x$ vorhanden ist. k ist eine Konstante, die sogenannte Reaktionskonstante. Voraussetzung ist hierbei, daß nur eine Substanz an der Reaktion beteiligt ist. Man nennt danach diese Gleichung die Reaktionsgleichung für monomolekulare Reaktionen.

A. Monomolekulare Gleichung.

Um die obige Differentialgleichung experimentell prüfen zu können, müssen wir sie integrieren. Man erhält:

$$\frac{dx}{a-x} = k\,dt \text{ und } \int \frac{dx}{a-x} = kt + C.$$

Oder $-\ln(a-x) = kt + C$ (vgl. Formel 2, S. 372).

Die Konstante C bestimmt man durch die Anfangskonzentration a. Diese gilt für die Zeit $t=0$. Es ist also:

$$-\ln a = C \text{ und folglich}$$

$$-\ln(a-x) + \ln a = kt \text{ oder}$$

$$kt = \ln \frac{a}{a-x}.$$

Die Anfangskonzentration ist nun aber häufig nur schwer mit der wünschenswerten Genauigkeit festzustellen, allein schon durch die Schwierigkeit, den Zeitpunkt $t=0$ exakt zu fixieren. Überdies kommen gerade zu Anfang der Reaktion, in ihrem lebhaftesten Stadium, kleine Schwankungen vor infolge von auftretenden Wärmetönungen, die sich sehr bald ausgleichen. Es ist deshalb vielfach besser, als erste Beobachtung nicht die zur Zeit $t=0$ gemachte zu nehmen, da diese von vornherein zu ungenau ist. Ist nach der Zeit t_1 die Menge x_1, nach der Zeit t_2 die Menge x_2 umgesetzt, so ergibt sich:

$$-\ln(a-x_1) = kt_1 + C \quad \text{und}$$

$$-\ln(a-x_2) = kt_2 + C. \text{ Subtrahiert man, so erhält man:}$$

$$\ln(a-x_1) - \ln(a-x_2) = k(t_2 - t_1).$$

Oder $k(t_2 - t_1) = \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}$.

Mit dieser Formel läßt sich bequem arbeiten, auch ohne daß man die erste Messung zur Zeit $t = 0$ macht. Man vollführt die praktische Prüfung in der Weise, daß man die sogenannte Reaktionskonstante k berechnet und zusieht, ob der Wert für k in der Tat konstant ist für den ganzen Verlauf der Reaktion. Ist dies der Fall, so ist damit bewiesen, daß die Reaktion monomolekular verläuft. Es muß also sein:

I. Bei bekannter Anfangskonzentration:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}.$$

II. Bei unbekannter Anfangskonzentration:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}.$$

Zur Kontrolle der Konstanz von k kann man natürlich statt der natürlichen Logarithmen die *Brigg*schen nehmen und so die Umrechnung der Logarithmen in die natürlichen sich ersparen.

Die Einheit, in der man die Stoffmenge in die Formel einführt, ist bei der monomolekularen Reaktion ohne Einfluß auf den Zahlenwert von k. Für gewöhnlich wird es vorteilhaft sein, a und x in Grammolen zu berechnen.

Wichtig ist noch, ein Urteil darüber zu haben, wann eine monomolekulare Reaktion praktisch als beendet anzusehen ist, wann also z. B. nur noch $1^0/_{00}$ der ursprünglichen Stoffmenge a nicht umgesetzt ist. Dies ist besonders zur Berechnung der Anfangskonzentration a von Bedeutung, falls man a nicht von vornherein kennt, sondern als die Differenz zwischen Anfangs- und Endzustand berechnen will. Man muß dann wissen, wann man die Reaktion als beendet ansehen kann.

Um hierüber ein Urteil zu haben, setzt man in Gleichung I. $a = 1$, was stets ohne Einschränkung der Allgemeinheit geschehen kann. Es folgt:

$$1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad kt = \ln \frac{1}{1 - x} \text{ oder } kt = -\ln (1 - x).$$

Ist jetzt die Hälfte der Substanz umgesetzt, also $x = 0{\cdot}5$, so wird:

$$kt_1 = -\ln 0{\cdot}50.$$

Ist alles umgesetzt bis auf $1^0/_{00}$, so wird $x = 0{\cdot}999$ und demnach:

$$kt_2 = -\ln 0{\cdot}001.$$

Durch Division folgt $t_1 : t_2 = 0{\cdot}30 : 3 = 1 : 10$, d. h. die Zeit, nach der nur noch $1^0/_{00}$ der Anfangskonzentration übrig ist, ist 10mal so groß als die zum Umsatz der Hälfte erforderliche Zeit. Kennt man also t_1, so ist in der Zeit $10 \times t_1 = t_2$ die Reaktion praktisch beendet.

Man erhält einen Näherungswert von a, indem man Werte von x in Rechnung setzt zu einer Zeit, wo sich x nur noch wenig ändert. Indem man jetzt $\frac{a}{2}$ in Formel 1) einsetzt, berechnet man t_1, d. h. die zum

halben Umsatz nötige Zeit; und $10 t_1 = t_2$ als die Zeit bis zum praktischen Ende der Reaktion. Aus dem Werte von x zu dieser Zeit berechnet man alsdann die Anfangskonzentration.

Inversion des Rohrzuckers.

Die bekannteste und zugleich auch physiologisch wichtigste Anwendung der monomolekularen Gleichung ist die Inversion des Rohrzuckers. Als Inversion des Rohrzuckers bezeichnet man bekanntlich die Umwandlung des Rohrzuckers in ein Gemisch aus Dextrose und Lävulose unter dem Einfluß einer Säure. Ihren Namen hat diese Reaktion daher erhalten, daß der Rohrzucker die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, das Gemisch aus Dextrose und Lävulose aber die Polarisationsebene nach links dreht. Daraus ergibt sich zugleich eine sehr bequeme und exakte Verfolgung des Reaktionsverlaufs, nämlich die polarimetrische.

Die Formel der Inversionsreaktion ist die folgende:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Invertzucker.}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Dies ist eigentlich eine bimolekulare Reaktion, da die Geschwindigkeit der Reaktion abhängt von der Konzentration des Rohrzuckers und von der Konzentration des Wassers. Da aber das Wasser in so großem Überschuß vorhanden ist, daß es praktisch während der Reaktion seine Konzentration nicht ändert, so ist die Geschwindigkeit der Reaktion nur abhängig von der Konzentration des Rohrzuckers, d. h.

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \text{ oder integriert (vgl. S. 463)}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}, \text{ wo a die Anfangskonzentration bedeutet.}$$

Wir müssen jetzt noch x aus der gefundenen Polarisation berechnen. Ist α_0 der Drehungswinkel, welcher der Anfangskonzentration a entspricht und α_w der Drehungswinkel des vollkommenen, invertierten Zuckers, so entspricht der Differenz $\alpha_0 + \alpha_w$ eine Menge a von umgewandeltem Zucker. Ist jetzt zur Zeit t die Drehung α gefunden, so läßt sich die zur Zeit t umgewandelte Zuckermenge x leicht berechnen. Es muß sein:

$$a : (\alpha_0 + \alpha_w) = x : (\alpha_0 - \alpha) \text{ oder}$$

$$x = a \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 + \alpha_w}.$$

Linksdrehungen werden hierbei negativ gerechnet, wie wir dies ja auch bereits bei α_w getan haben. Um die Richtigkeit des Gesetzes zu prüfen, genügt es, statt der natürlichen Logarithmen die *Briggs*schen einzusetzen. Es muß dann sein:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}.$$

Wie sehr dies in der Tat der Fall ist, zeigt folgende, bereits von *Wilhelmy* vor der Entdeckung des Massenwirkungsgesetzes erhaltene Tabelle.[1])

t	Drehungswinkel	$\log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = k$
0	46·75		—
15	43·75	0·0204	0·001360
30	41·00	0·0399	0·001330
45	38·25	0·0605	0·001344
60	35·75	0·0799	0·001332
75	33·25	0·1003	0·001337
90	30·75	0·1217	0·001352
105	28·25	0·1441	0·001371
120	26·00	0·1655	0·001379
150	22·00	0·1981	0·001321
180	18·25	0·2480	0·001378
210	15·00	0·2880	0·001371
240	11·50	0·3358	0·001399
270	8·25	0·3851	0·001425
330	2·75	0·4843	0·001465
390	— 1·75	0·5842	0·001499
450	— 4·50	0·6611	0·001471
510	— 7·00	0·7447	0·001463
570	— 8·75	0·8142	0·001431
630	— 10·80	0·8735	0·001386
∞	— 18·70	—	—

Wie man sieht, ist besonders zu Anfang der Ausdruck für k sehr gut konstant. Später steigt er etwas an, da in dem betreffenden Versuch die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit nicht hinreichend konstant, sondern etwas gestiegen war.

Um ein Bild von der großen Zahl der unter den monomolekularen Typen fallenden Reaktionen zu geben, wollen wir noch einige andere Beispiele anführen. Da die Zahlenbeispiele im Prinzip nichts Neues besagen, so wollen wir uns damit begnügen, unten noch zwei andere Fälle mitzuteilen. Wichtiger ist es, einen Blick auf die Methoden zu werfen, die bei der Verfolgung der Reaktion benutzt wurden.

Es ist natürlich jede chemische oder physikalische Messung hierfür zu gebrauchen, die hinreichend exakt ist und das Bild der fortschreitenden Reaktion hinreichend genau widerspiegelt.

So wurde die Zersetzung des Methylazetats in wässriger Lösung unter dem katalytischen Einfluß einer Säure durch Titration der entstandenen Säure gemessen. Die Reaktion ist hierbei folgende:

$$CH_3 . C^{O}_{OCH_3} + H_2O = CH_3 . C^{O}_{OH} + CH_3 . OH.$$

Methylazetat — Essigsäure — Methylalkohol.

[1]) Vergl. *Ostwald*, Allg. Chemie, II. 2. 202.

In ähnlicher Weise läßt sich natürlich die Zersetzung jedes Esters titrimetrisch verfolgen. Eine von *Ostwald*[1]) stammende Tabelle gibt folgende Zahlen:

t	x = cm³ verdünntes Barytwasser	$\log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = k$
14	0·92	0·0292	0·00209
34	2·14	0·0716	[illegible]
59	3·52	0·1249	0·00212
89	4·91	0·1858	0·00209
119	6·15	0·2487	[illegible]
159	7·59	0·3354	0·00211
199	8·82	0·4260	0·00214
239	9·77	0·5129	0·00214
299	10·88	0·6402	0·00214
399	12·13	0·8539	0·00214
539	13·09	1·1427	0·00213
∞	14·11	—	

Die Menge des ursprünglich vorhandenen Methylazetats ergibt sich aus der Zahl der nach der Zeit $t = \infty$ verbrauchten Kubikzentimeter Barytwasser. Also $a = 14 \cdot 11$.

Hier ist die Konstanz von k ausgezeichnet.

Von *van 't Hoff* stammen folgende Versuche:

Wenn man Dibrombernsteinsäure mit Wasser kocht, so entsteht Brommaleïnsäure und Bromwasserstoff.

$$\mathrm{C{}^{O}_{OH}.CHBr.CHBr.C{}^{O}_{OH} = C{}^{O}_{OH}.CH:CBr.C{}^{O}_{OH} + HBr.}$$

Da hierbei durch die Abspaltung des Bromwasserstoffs eine neue Säuregruppe entsteht, so läßt sich auch diese Reaktion durch Titration der entstandenen Säure verfolgen.

Dasselbe ist der Fall bei der Zersetzung von Monochloressigsäure mit Wasser. Auch hierbei erhöht sich die Azidität des Reaktionsgemisches und gestattet eine messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes. Die Reaktionsformel lautet:

$$\mathrm{CH_2Cl.C{}^{O}_{OH} + H_2O = CH_2.OH.C{}^{O}_{OH} + HCl.}$$

B. Die bimolekulare Reaktion.

Als nächsten Fall des Massenwirkungsgesetzes betrachten wir eine Reaktion, bei der die Konzentration von zwei Stoffen eine Änderung erleidet.

Hier muß ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit, also $\frac{dx}{dt}$, proportional sein der noch nicht umgesetzten Masse der in Betracht kommenden Substanzen. Ist also A die Anfangskonzentration der einen, B die der

[1]) *Ostwald*, Allgemeine Chemie. II. 2. 202.

anderen Verbindung, gerechnet in Molen, so ist nach der Zeit t vom ersten Körper nur noch A—x, vom zweiten B—x vorhanden. Es ist also: $\frac{dx}{dt} = k(A-x)(B-x)$, wo k wieder die sogenannte Reaktionskonstante bedeutet.

Es bleibt nur noch übrig, diese Gleichung zu integrieren.

Zunächst nehmen wir an, die Konzentration von A und von B sei die gleiche in Molen. Dann ist

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^2 \text{ und } \frac{dx}{(A-x)^2} = k\,dt.$$

Das Integral von $\int \frac{dx}{(A-x)^2}$ ergibt $\frac{1}{A-x}$.

Also $\frac{1}{A-x} = kt + C$.

Zur Zeit $t = o$ ist wieder $x = o$. Daraus folgt:

$$2) \quad \ldots\ldots \quad \frac{1}{A} = C \text{ und folglich } \frac{1}{A-x} - \frac{1}{A} = kt.$$

Die Katalyse durch H-Ionen.

Bei der Inversion des Rohrzuckers sowie bei der Zersetzung von Methylazetat und anderen Estern spielt, wie wir sahen, der Zusatz von freier Säure eine große Rolle als Katalysator. Es ist eine wichtige Frage, in welchem Maße diese katalytische Fähigkeit einer Säure von ihrer chemischen Natur abhängt. Denn schon eine oberflächliche Betrachtung des experimentellen Materials lehrt, daß sogenannte starke Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure, eine erheblich größere katalytische Wirkung ausüben als äquimolekulare Mengen von Ameisensäure oder Essigsäure.

Auf Grund der Untersuchungen von *Arrhenius* hat sich herausgestellt, daß die freien Säuren in diesen Reaktionen durch ihre Wasserstoffionen wirken. Je mehr Wasserstoffionen in dem Reaktionsgemisch zugegen sind, desto stärker ist die katalytische Wirkung der Säure. Da nun auch die elektrolytische Leitfähigkeit einer Säure proportional der H-Ionenkonzentration ist, so folgt daraus eine direkte Proportionalität zwischen der katalytischen Wirkung einer Säure und ihrer elektrolytischen Leitfähigkeit. In der Tat gibt die nachstehende Tabelle hierfür den Beweis.

Es ist der Inversionskoeffizient k der Salzsäure = 1·000 gesetzt worden. Die angewandte Säure war $^1/_2$ normal. Dann ergeben sich für die anderen Säuren, ebenfalls bei einer Konzentration von $^1/_2$ normal, folgende Zahlen:

Salzsäure	1·000	Trichloressigsäure .	0·754
Salpetersäure . . .	1·000	Dichloressigsäure .	0·271
Chlorsäure	1·035	Monochloressigsäure	0·0484
Schwefelsäure . . .	0·536	Ameisensäure . . .	0·0153
Benzolsulfonsäure . .	1·044	Essigsäure	0·0040.

Die gleiche Anordnung der angeführten Säuren ergibt sich auf Grund der elektrolytischen Dissoziation.

Setzt man zu Essigsäure eine Lösung von Natriumazetat hinzu, so wird nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziation zurückgedrängt und demnach die Zahl der H-Ionen geringer. Hängt also die katalytische Wirkung der Säure von ihren H-Ionen ab, so muß auch der Inversionskoeffizient sinken. Dies ist in der Tat der Fall. Durch den Zusatz eines Neutralsalzes zu Essigsäure oder zu einer anderen schwacheren Säure wird ihre invertierende Wirkung außerordentlich herabgesetzt.

Zu bemerken ist aber, daß bei starken Säuren, wie z. B. bei Salzsäure, der Zusatz eines Neutralsalzes keineswegs schwächend, sondern im Gegenteil verstärkend wirkt. Worauf diese sogenannte „Neutralsalzwirkung" beruht, ist trotz zahlreicher dahinzielender Untersuchungen noch nicht geklärt. Hier muß es genügen, auf dieses anormale Verhalten hingewiesen zu haben.

Um außer der polarimetrischen Untersuchung (vergl. Zuckerinversion, S. 465) noch ein anderes Beispiel des Reaktionsstudiums durch physikalische Messung zu geben, wollen wir noch kurz die Zersetzung des Arsenwasserstoffs erwähnen. Sie verläuft nach folgender Gleichung[1]:

$$2\,AsH_3 = 2\,As + 3\,H_2.$$

Es entstehen also aus 2 Molekülen Arsenwasserstoff 2 Atome festen Arsens und 3 Moleküle Wasserstoff, mit anderen Worten, der Druck steigt im Verhältnis von 2 : 3. Der Druck wächst also um die Hälfte bei vollständiger Umwandlung des Arsenwasserstoffs in seine Komponenten.

Ist demnach P_0 der Druck des unzersetzten AsH_3 und seine Konzentration C_0, und ist ferner P_t der Druck des Reaktionsgemisches zur Zeit t, wo die Konzentration des AsH_3 den Wert C_t hat, so erhält man:

$P_t - P_0 = \frac{1}{2}\,\frac{C_0}{C_0 - C_t}$. Daraus folgt für die Konzentration C_t des AsH_3 zur Zeit t:

$$C_t = C_0\left(3 - \frac{2\,P_t}{P_0}\right).$$

Die monomolekulare Gleichung lautet

$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C_t}$, wenn man statt a C_0 und statt $a - x$ C_t einsetzt. Also wird:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{t}\ln\frac{1}{3 - \frac{2\,P_t}{P_0}} = \frac{1}{t}\ln\frac{P_0}{3\,P_0 - 2\,P_t}.$$

Es genügt also zum Studium der Zersetzung des Arsenwasserstoffs, die Drucksteigerung P_t im Verlauf der Reaktion zu verfolgen. Nachstehende Tabelle enthält die beim Erhitzen von Arsenwasserstoff bei 310° erhaltenen Resultate

[1] *Van 't Hoff*, Vorlesungen, I, 186, 187.

Zeit in Stunden	Druck in Millimetern	k	k¹
0	784·84	—	—
3	878·5	0·0908	0·422
4	904·05	0·0905	0·491
5	928·02	0·0908	0·581
6	949·28	0·0905	0·683
7	969·08	0·0906	0·814
8	987·19	0·0906	0·975

Die Konstanz von k ist hier ausgezeichnet.

Über die Bedeutung von k' siehe S. 478.

Auch hier können wir, aus denselben Gründen wie bei der monomolekularen Reaktion, die erste Beobachtung zur Zeit t_1 machen. Dann wird

$$\frac{1}{A-x_1} = kt_1 + C.$$

$$\frac{1}{A-x_2} = kt_2 + C.$$ Die Subtraktion ergibt:

$$\frac{1}{A-x_2} - \frac{1}{A-x_1} = k(t_2 - t_1).$$

Praktisch prüft man hier den Ausdruck A.k auf seine Konstanz. Aus 2) ergibt sich nämlich: $\frac{x}{A-x} = Akt$ oder

$$Ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}.$$

Es muß also $\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$ einen konstanten Wert haben, falls die untersuchte Reaktion bimolekularen Verlauf hat und die Anfangskonzentrationen beider Stoffe die gleichen sind.

Wir betrachten sofort die Integration der Gleichung

$\frac{dx}{dt} = k(A-x)(B-x)$ in dem allgemeinen Fall, daß A und B von einander verschieden sind.

Es wird $\int \frac{dx}{(A-x)(B-x)} = kt + C.$

Hier muß der Ausdruck unter dem Integralzeichen zunächst in Partialbrüche zerlegt werden. Es wird

$$\frac{1}{(A-x)(B-x)} = \frac{R}{A-x} + \frac{Q}{B-x}.$$

Oder, indem man mit (A—x) (B—x) multipliziert:

$$1 = R(B-x) + Q(A-x).$$

Hieraus berechnen sich R und Q. Für $x = A$ wird

$$1 = R(B - A) \text{ und } R = \frac{1}{B - A}.$$

Für $x = B$ wird $1 = Q(A - B)$ und $Q = \frac{1}{A - B}$.

Also wird

$$\frac{1}{(A-x)(B-x)} = \frac{1}{B-A} \cdot \frac{1}{A-x} + \frac{1}{A-B} \cdot \frac{1}{B-x} = \frac{1}{A-B} \cdot \left(\frac{1}{B-x} - \frac{1}{A-x}\right).$$

Das Integral hiervon ist

$$\int \frac{dx}{A-B}\left(\frac{1}{B-x} - \frac{1}{A-x}\right) = \frac{1}{A-B}\left[\int \frac{dx}{B-x} - \int \frac{dx}{A-x}\right] =$$

$$= -\frac{1}{A-B}\left[\ln(B-x) - \ln(A-x)\right],$$

so daß man erhält:

$$-\frac{1}{A-B}\left[\ln \frac{B-x}{A-x}\right] = kt + C.$$

Zur Eliminierung von C setzen wir wieder für $t = 0$: $x = 0$.

Dann wird $-\frac{1}{A-B} \ln \frac{B}{A} = C$. Und

$$kt = +\frac{1}{A-B} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)} \text{ und schließlich:}$$

$$k = \frac{1}{t(A-B)} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)}.$$

Dieser Ausdruck muß bei der bimolekularen Reaktion bei ungleicher Konzentration der reagierenden Substanzen konstant sein.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft für die Untersuchung, eine bimolekulare Reaktion in eine scheinbar monomolekulare Reaktion umzuwandeln. Dies geschieht, indem man die Konzentration des einen Stoffes so groß nimmt im Vergleich zu der des andern, daß der hochkonzentrierte Stoff während der Reaktion eine praktisch nicht in Betracht kommende Änderung seiner Konzentration erleidet.

Ist A sehr groß gegenüber B, wir setzen $A = nB$, so wird

$$k = \frac{1}{t(n-1)B} \cdot \ln \frac{(nB - x)B}{n(B-x)B} = \frac{1}{t(n-1)B} \cdot \ln \frac{B - \frac{x}{n}}{B - x}.$$

Ist n eine große Zahl, so wird daraus

1) . . . . $k \cdot n \cdot B = k \cdot A = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{B}{B - x}$

Dies ist aber die Form einer monomolekularen Reaktion, da kA konstant ist. Im Gegensatz zu einer echten monomolekularen Reaktion ist aber hier die rechte Seite abhängig von der Verdünnung. Verdünnt man die Reaktionsmasse auf das Doppelte, so wird aus der Gleichung 1):

$$k \cdot \frac{A}{2} = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{B}{2}}{\frac{B}{2} - x}.$$

Die rechte Seite, die dem Geschwindigkeitskoeffizienten der monomolekularen Reaktion analog ist, ist jetzt halb so groß als vor der Verdünnung. Bei der echten monomolekularen Reaktion ist der Geschwindigkeitskoeffizient von dem Volum unabhängig.

Beispiele.

Der wichtigste Fall der bimolekularen Reaktion ist die Verseifung der Fette oder eines Esters durch Alkalien. Die hierbei sich abspielende Reaktion verläuft nach folgender Formel:

$$CH_3C^{O}_{OC_2H_5} + NaOH = CH_3C^{O}_{ONa} + C_2H_5OH.$$

Äthylazetat — Essigsaures Natron — Äthylalkohol

Die wirksamen Mengen, deren Konzentrationen sich im Verlauf der Reaktion ändern, sind hier das Äthylazetat und die Natronlauge. Sind beide in äquimolekularer Konzentration vorhanden, so berechnet man den Ausdruck

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\left(\frac{1}{A - x_2} - \frac{1}{A - x_1}\right)$$ oder indem man für $A - x_1$, C_1 und für $A - x_2$ C_2 einsetzt:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{C_1 - C_2}{C_1 C_2}.$$

Man vollführt den Versuch praktisch derart[1], daß man das äquimolekulare Gemisch von Äthylazetat und Natronlauge im Thermostat reagieren läßt. Dann entnimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe des Gemisches und läßt sie in eingestellte Salpetersäure hineinlaufen. Dadurch wird sofort die Reaktion unterbrochen. Durch Zurücktitrieren der überschüssigen Salpetersäure mit Natronlauge erfährt man, wieviel Natronlauge noch unverbraucht in der Probe vorhanden war. Dies ist die Konzentration C_1, C_2 usw.

Von Belang ist noch die genaue Fixierung des Zeitpunktes t. Man berechnet ihn als die Mitte zwischen dem Anfang des Einfließens des Reaktionsgemisches in die Salpetersäure und dem Ende des Einfließens. Auf diese Weise ist folgende Tabelle erhalten worden:

---

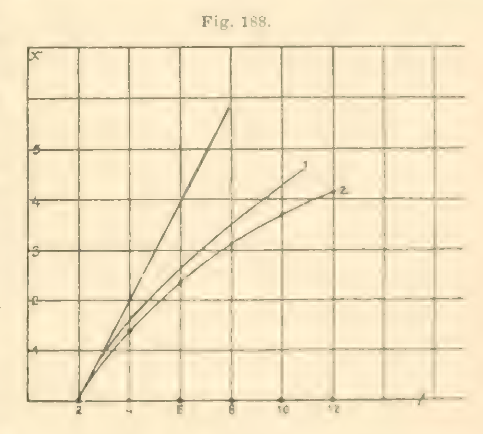
[1]) Vergl. *E. Cohen*, Vorträge. S. 11. 12.

Verseifung von $^1/_{40}$ normalem Äthylazetat mit $^1/_{40}$ normalem NaOH. Temperatur 25°. Je $10\,cm^3$ abpipettiert.

t in Minuten	C_t in cm^3 $^1/_{40}$ normalem NaOH	[illegible]
2	7·29	—
4	5·82	6·93
6	4·90	6·77
8	4·18	6·80
10	3·63	6·91
12	3·23	6·89

Da hier die Konzentration in Molen berechnet wird und bei Verbrauch von $10\,cm^3$ $^1/_{40}$ NaOH die Konzentration $= \frac{1}{40}$ wäre, so entspricht $7·29\,cm^3$ $^1/_{40}$ NaOH in $10\,cm^3$ Reaktionsgemisch einer Konzentration $C_1 = 0·729 \cdot \frac{1}{40}$. Ebenso $C_2 = 0·582 \cdot \frac{1}{40}$ etc. Mit diesen Werten für C ist k berechnet. Auch hier ist die Konstanz sehr gut. Fig. 188 gibt ein Bild von dem Verlauf dieser Reaktion. Es sind auf der Abszisse die Zeiten, auf der Ordinate die umgesetzten Mengen aufgetragen. Als Anfang der Kurve ist die erste Messung nach 2 Minuten gewählt. Kurve 1 stellt monomolekularen Verlauf, Kurve 2 bimolekularen Verlauf dar.

Fig. 188.



Wir wollen noch ein Zahlenbeispiel für die Esterverseifung betrachten, wenn die Konzentrationen des Esters und der Base nicht äquimolekular sind. Die anzuwendende Formel lautet dann (vergl. S. 471):

$$k = \frac{1}{t\,(A - B)} \ln \frac{B\,(A - x)}{A\,(B - x)}.$$

Mit A soll die ursprüngliche Menge des Alkalis bezeichnet sein, $= 0·629$ in cm^3 einer $\frac{1}{24·07}$ normalen Lösung. $A - x$ ist dann der jeweilige Titer der Lösung. Ist nach der Zeit ∞ der Titer $C_\infty = 0·3306$, so war die ursprünglich vorhandene Menge des Esters $B = A - C_\infty = 0·2963$. Also ist $B - x = A - x - C_\infty = A - x - 0·3306$. Auf diese Weise ist folgende Tabelle gefunden worden[1]):

[1]) Vergl. *Liebigs* Ann. 228. 257. 1885.

t in Minuten	A — x in $\frac{1}{24\cdot07}$ normal cm^3	B — x in $\frac{1}{24\cdot07}$ normal cm^3	$k = \frac{1}{t\cdot\frac{1}{24\cdot07}\cdot(A-B)} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)}$
0	0·6209	0·2903	—
374	0·5433	0·2127	0·0347
628	0·5060	0·1754	0·0348
1048	0·4628	0·1322	0·0343
1359	0·4387	0·1081	0·0344
∞	0·3306	—	—

Der Faktor $\frac{1}{24\cdot07}$ im Nenner von k stammt daher, daß die Titrationen mit $\frac{1}{24\cdot07}$ normaler Lösung ausgeführt wurden. Unter dem Logarithmuszeichen hebt sich dieser Faktor weg.

C. Die trimolekulare Reaktion.

Bei diesem Reaktionstypus, der übrigens bereits ziemlich selten vorkommt, treten 3 Stoffe in Reaktion und verändern dabei ihre Konzentration. Ist die Anfangskonzentration A, B und C, so ist nach der Zeit x noch vorhanden A—x, B—x und C—x. Das Massenwirkungsgesetz ergibt dann:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)(B-x)(C-x).$$

Hier können wir jetzt drei Fälle bei der Integration unterscheiden:

1. Alle 3 Anfangskonzentrationen sind gleich.
2. 2 Anfangskonzentrationen sind gleich.
3. A, B und C sind von einander verschieden.

Wir integrieren die Gleichung für alle drei in Betracht kommenden Fälle.

1. Fall: A = B = C. Dann ist:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)^3 \text{ und } \int\frac{dx}{(A-x)^3} = kt + C.$$

Setzt man A—x = y, so wird dy = —dx und

$$\int\frac{dx}{(A-x)^3} = -\int\frac{dy}{y^3} = +\frac{1}{2y^2} = \frac{1}{2(A-x)^2}.$$

Folglich $kt + C = \frac{1}{2(A-x)^2}$. Für $t = 0$; $x = 0$ wird

$C = \frac{1}{2A^2}$. Also wird:

$$kt = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{(A-x)^2} - \frac{1}{A^2}\right).$$

(Reaktionsgleichung bei äquimolekularer Konzentration aller drei Molekülgattungen.)

2. Fall: Es sei $B = C$. Dann wird:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)(B-x)^2 \text{ und}$$

$$\frac{dx}{(A-x)(B-x)^2} = k\,dt. \text{ Die Integration ergibt,}$$

$$\int \frac{dx}{(A-x)(B-x)^2} = kt + C.$$ Um das Integral zu berechnen, müssen wir den unter dem Integralzeichen stehenden Ausdruck nach den auf S. 378 gegebenen Regeln in Partialbrüche zerlegen.

Es wird:

$$\frac{1}{(A-x)(B-x)^2} = \frac{R}{A-x} + \frac{S}{(B-x)^2} + \frac{T}{B-x}.$$

Multipliziert man mit $(A-x)(B-x)^2$, so erhält man

$$1 = R(B-x)^2 + S(A-x) + T(A-x)(B-x).$$

Dies ergibt: $1 = (R+T)x^2 + (-2BR - S - BT - AT)x + B^2R + AS + ABT$

Hieraus folgt, da die Gleichung für alle Werte von x giltig ist:

$$R + T = 0.$$
$$-2BR - S - (A+B)T = 0.$$
$$B^2R + AS + ABT = 1.$$

Zur Berechnung von R, S und T multipliziert man Gleichung 2 mit A und addiert sie zu Gleichung 3. Es wird:

$$(-2AB + B^2)R - A^2T = 1.$$

Da $R = -T$ ist, so wird:

$$(2AB - B^2 - A^2)T = 1 \text{ und}$$

$$T = -\frac{1}{(A-B)^2}.$$

Für R erhält man: $R = \frac{1}{(A-B)^2}$ und für S:

$$S = \frac{1}{A-B}.$$

Also lautet der obige Bruch:

$$\frac{1}{(A-x)(B-x)^2} = \frac{1}{(A-B)^2(A-x)} + \frac{1}{(A-B)(B-x)^2} + \frac{1}{-(A-B)^2(B-x)} =$$
$$\frac{1}{(A-B)^2}\left[\frac{1}{A-x} + \frac{A-B}{(B-x)^2} - \frac{1}{B-x}\right]$$

Integriert man diesen Partialbruch, so erhält man:

$$\int \frac{dx}{(A-B)^2}\left[\frac{1}{A-x}+\frac{A-B}{(B-x)^2}-\frac{1}{B-x}\right]=\frac{1}{(A-B)^2}\left[-\ln(A-x)+\frac{A-B}{B-x}+\ln(B-x)\right]=$$

$$\frac{1}{(A-B)^2}\left[\frac{A-B}{B-x}-\ln\frac{A-x}{B-x}\right]=kt+C.$$ (Gleichung für trimolekulare Reaktionen bei äquimolekularer Konzentration von 2 Komponenten.)

3. Fall: $\frac{dx}{dt}=k(A-x)(B-x)(C-x)$.

Wir wollen hier die Partialbruchzerlegung und Integration nicht im einzelnen durchführen. Sie bietet nichts neues und ist leicht zu berechnen. Das Resultat lautet:

$$-\frac{\ln(A-x)}{(A-B)(A-C)}-\frac{\ln(B-x)}{(B-A)(B-C)}-\frac{\ln(C-x)}{(C-A)(C-B)}=kt+C.$$

Die Konstanten C entfernt man in allen Fällen durch die Bedingung, daß für $t=0$ auch $x=0$ ist. Dies ergibt z. B. im ersten Fall:

$$kt+C=\frac{1}{2(A-x)^2},$$

$$C=\frac{1}{2A^2}.$$

Beispiele für quadrimolekulare oder gar noch kompliziertere Reaktionstypen wollen wir nicht besprechen, da diese praktisch kaum von Bedeutung sind. Selbst da, wo scheinbar kompliziertere Reaktionsformen auf Grund der chemischen Gleichungen vorzuliegen scheinen, hat sich herausgestellt, daß in Wirklichkeit die Reaktion einem einfachen Schema folgt.

Beispiele.

Als Beispiel einer trimolekularen Reaktion steht uns vorläufig keines aus der organischen Chemie zur Verfügung. Wir müssen deshalb ein Beispiel aus der anorganischen Chemie nehmen und wählen unter den wenigen, bisher aufgefundenen Reaktionen vom trimolekularen Typus die von *Noyes* untersuchte Reduktion von Eisenchlorid durch Zinnchlorür. Da diese Reaktion zwischen den Ionen der Salze stattfindet, und zwar zwischen den Kationen, so formuliert sie sich: $2\overset{III}{Fe}+\overset{II}{Sn}=2\overset{II}{Fe}+\overset{IV}{Sn}$, d. h. 2 Ionen dreiwertigen Eisens werden durch 1 Ion zweiwertigen Zinns reduziert zu 2 Ionen zweiwertigen Eisens unter Bildung von 1 Ion vierwertigen Zinns. Die wirksamen Stoffmengen sind also 2 Ionen $\overset{III}{Fe}$ und 1 Ion $\overset{II}{Sn}$, d. h. 3 Ionen.

Nimmt man die Konzentration der beiden Salze äquimolekular, so erhält man also folgende Reaktionsformel (vergl. S. 474):

$$k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(A-x)^2} - \frac{1}{A_0^2}\right).$$

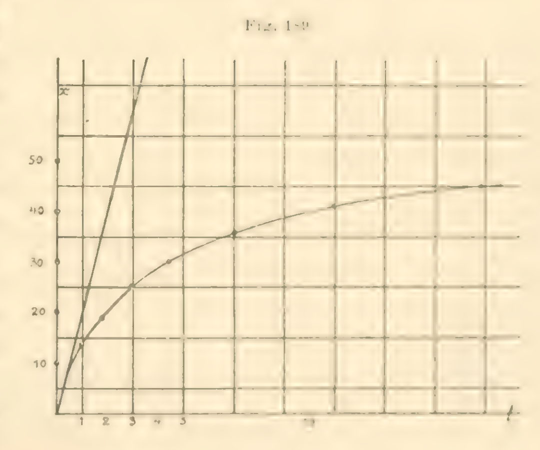
Es ergab sich z. B. folgender Versuch:

Konzentration beider Salze = 0·0625 normal.

t	x	A—x	k
1	0·01434	0·04816	88
1·75	0·01998	0·04252	85+
3	0·02586	0·03664	81
4·5	0·03076	0·03174	82
7	0·03612	0·02638	84
11	0·04102	0·02148	87
17	0·04502	0·01748	89
25	0·04792	0·01458	89
40	0·05058	0·01192	. 85

Der Verlauf der Reaktion wurde in diesem Fall verfolgt durch Titration des Ferrosalzes mittels Kaliumbichromatlösung. Vorher wurde das noch vorhandene Zinnchlorür durch Quecksilberchlorid in Zinnchlorid übergeführt. Dadurch wurde gleichzeitig die Reaktion zu einer beliebigen Zeit unterbrochen. Fig. 189 gibt ein anschauliches Bild des Verlaufes.

Fig. 189.



Bei dieser Reaktion ist es nicht möglich, alle drei Konzentrationen von einander verschieden zu machen, da die beiden Fe-Ionen ja notwendig in gleicher Konzentration zugegen sind. Um deshalb die auf S. 476 entwickelte Formel zu prüfen, müssen wir uns nach einer andern Reaktion umsehen. Eine solche wurde gefunden und von *Hood*[1]) geprüft in der Oxydation von Ferrochlorid durch Kaliumchlorat und Salzsäure. Wie später *Noyes* fand[2]), folgt diese Reaktion dem trimolekularen Typus. Über nähere Einzelheiten dieser ziemlich kompliziert verlaufenden Reaktion sehe man die zitierte Abhandlung[3]) von *Noyes* und *Wason*.

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie. **16**. 546 (1895).
[2]) Philos. Mag. [5], **6**. 371; 8. 121; **20** 323.
[3]) Zeitschr. für phys. Chemie. **22**. 210 (1897).

Bestimmung der Ordnung einer Reaktion.

Auf Grund der entwickelten Formeln ist es möglich, bei einer bestimmten, zu untersuchenden Reaktion festzustellen, ob sie eine mono-, bi- oder trimolekulare Reaktion ist. Nehmen wir an, daß alle Komponenten äquimolekular vorhanden sind, so muß bei der monomolekularen Reaktion die Reaktionskonstante k folgenden Wert haben:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x} \text{ (monomolekulare Reaktion).}$$

Bei bimolekularer Reaktion erhielten wir S. 470

$$k = \frac{x}{A t (A - x)} \text{ (bimolekulare Reaktion).}$$

Bei trimolekularer Reaktion:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{2(A - x)^2} - \frac{1}{2 A^2}\right) \text{ (trimolekulare Reaktion).}$$

Diese 3 Formeln sind so von einander verschieden, daß nur für eine Formel die Werte von k wirkliche Konstanten darstellen. Je nachdem, ob man Konstanten bei Berechnung nach der ersten, zweiten oder dritten Gleichung erhält, hat man es mit einer mono-, bi- oder trimolekularen Reaktion zu tun.

Wir sahen oben, daß die Zersetzung von Arsenwasserstoff in Arsen und Wasserstoff monomolekular verläuft (S. 470). Aus Gründen, die wir hier nicht weiter ausführen wollen, ist dieser Typus keineswegs selbstverständlich. Ebenso gut könnte die Reaktion bimolekular oder gar quadrimolekular verlaufen:

$$2 AsH_3 = 2 As + 3 H_2,$$
$$4 AsH_3 = As_4 + 6 H_2.$$

Bei monomolekularem Verlauf müßte $k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{3 P_0 - 2 P}$ konstant sein. Bei quadrimolekularem Verlauf ergäbe sich Konstanz des Ausdrucks $\frac{1}{t}\left[\left(\frac{P_0{}^3}{3 P_0 - 2 P}\right)^3 - 1\right] = k'$.

Wie die Tabelle auf S. 470 zeigt, ist jedoch nur der Ausdruck für k konstant, während k' im Verlauf der Reaktion auf mehr als das Doppelte ansteigt. Daraus folgt dann umgekehrt, daß für die Zersetzung des Arsenwasserstoffs nur der monomolekulare, aber nicht der quadrimolekulare Typus in Frage kommt.

Sehr deutlich tritt auch das Prinzip dieser Methode in einem von *J. H. Walton*[1]) untersuchten Fall hervor. Er studierte die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter dem katalytischen Einfluß von Jodionen. Vor

[1]) *Walton*, Zeitschr. für phys. Chemie. **47.** 192 (1904).

allem wäre auch neben dem monomolekularen Typus ein bimolekularer möglich nach folgender Gleichung:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Walton verfolgte die Reaktion durch Messen des entwickelten Sauerstoffgases. In der folgenden Tabelle bedeutet x die vom Anfang der Reaktion an entwickelte Menge Sauerstoff, ausgedrückt in Milligrammen, t ist in Minuten gerechnet.

0·01032 Mol. KJ im Liter.

t	x	a—x	0·4343 K	$10^2 K_2$	$10^3 K_3$
8	5·93	49·74	0·00610	0·0274	[illegible]
17	11·97	43·70	0·00618	0·0290	0·00591
27	17·80	37·87	0·00620	0·0313	0·00694
39	23·88	31·79	0·00624	0·0346	0·00855
54	30·01	25·66	0·00623	0·0389	0·01108
72	35·78	19·89	0·00621	0·0449	0·01531
105	43·29	12·38	0·00622	0·0598	0·02551

Es waren im Liter 0·01032 Mol. Jodkali als Katalysator zugegen. Auch bei höherem Gehalt des Reaktionsgemisches an Jodkali ergibt sich das Gleiche, wenngleich hier die absoluten Zahlen für die Konstanten entsprechend der größeren Menge an Katalysator erhöht sind.

K bedeutet die Konstante für monomolekulare Reaktion, K_2 für bimolekulare und K_3 für trimolekulare Reaktion. Nur K ist gut konstant und deshalb der monomolekulare Typus bewiesen.

0·02317 Mol. KJ im Liter.

t	x	a—x	0·4343 K	$10^2 K_2$	$10^3 K_3$
5	8·12	50·07	0·01306	0·0584	[illegible]
10	15·13	43·06	0·01308	0·0604	0·01220
15	21·21	36·98	0·01313	0·0657	0·01452
20	26·24	31·95	0·01302	0·0706	0·01710
30	34·71	23·48	0·01314	0·0847	0·02530
40	40·65	17·54	0·01302	0·0995	[illegible]
50	45·15	13·04	0·01299	0·1191	[illegible]
70	50·98	7·21	0·01296	0·1718	[illegible]

Gestörter Verlauf von Reaktionen.

Häufig tritt der Fall ein, daß infolge des Auftretens von Reaktionsprodukten der Verlauf einer Reaktion gestört wird und infolgedessen die Reaktionskonstanten nicht in einem hinreichend großen Intervall zu messen sind, um eine Entscheidung über den Typus der Reaktion herbeizuführen. Man wendet dann das Verfahren der wechselnden Konzentrationen an

Es besteht darin, daß man die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx_1}{dt_1}$ bei einer bestimmten Konzentration (c_1) feststellt und ebenfalls eine andere Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx_2}{dt_2}$ bei der Konzentration c_2. Daraus läßt sich die Ordnung n der Reaktion berechnen.

Es ist nämlich $\frac{dx}{dt} = k(A-x)^n$ bei äquimolekularer Konzentration der Komponenten und der Ordnung n der Reaktion.

Wir setzen statt $A-x$ die Konzentration c. Dann wird

$$d(A-x) = -dx = +dc \text{ und } -\frac{dc}{dt} = kc^n.$$

Also $-\frac{dc_1}{dt_1} = kc_1^n$ und

$-\frac{dc_2}{dt_2} = kc_2^n$. Durch Division erhält man:

$\frac{\frac{dc_1}{dt_1}}{\frac{dc_2}{dt_2}} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n$ oder, indem man logarithmiert:

$$n \log\left(\frac{c_1}{c_2}\right) = \log \frac{\frac{dc_1}{dt_1}}{\frac{dc_2}{dt_2}} \text{ und } n = \frac{\log\left(\frac{\frac{dc_1}{dt_1}}{\frac{dc_2}{dt_2}}\right)}{\log\left(\frac{c_1}{c_2}\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Da n eine ganze Zahl sein muß, so ergibt sich n als derjenige Zahlenwert, dem die rechte Seite der Gleichung sich am meisten annähert. Natürlich ist es nicht möglich, die Reaktionsgeschwindigkeiten $\frac{dc}{dt}$ genau festzustellen, da man statt der Differentiale größere Differenzen durch die Messung erhält. Man bestimmt für ein größeres Zeitintervall dt_1 die Konzentrationsänderung dc_1 bei der Konzentration c_1 und ebenso bei der Konzentration c_2 den Wert $\frac{dc_2}{dt_2}$. Die erhaltenen Quotienten setzt man in obige Gleichung 1) ein und berechnet n.

Über andere Methoden, bei gestörten Reaktionen ihre Ordnungszahl n zu berechnen, vergl. *Ostwald*s Allgem. Chem. II. 2. 235.

Wir wiesen oben bereits darauf hin, daß höher als quadrimolekulare Reaktionen bisher noch nicht beobachtet wurden, selbst dann nicht, wenn auf Grund der chemischen Reaktionsgleichung ein komplizierterer Verlauf zu erwarten wäre. Die Ursache dieser an sich auffälligen Erscheinung ist

die, daß die Reaktionen wahrscheinlich stufenweise verlaufen und daß nur eine Stufe, nämlich die mit der langsamsten Reaktionsgeschwindigkeit, für den Typus der Reaktion in Betracht kommt. So z. B. sollte sich Arsenwasserstoff in Arsen und Wasserstoff nach der 4. Ordnung zersetzen:

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2.$$

Statt dessen ergibt die Messung monomolekularen Verlauf. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß zuerst monomolekular sich AsH_3 zersetzt: $AsH_3 = As + H_3$. Die folgenden Reaktionen verlaufen so schnell, daß sie für den zeitlichen Verlauf der Reaktion nicht in Betracht kommen. Ähnliches ist bei anderen Reaktionen der Fall.

2. Unvollständige Reaktionen.

A. Monomolekulare Reaktion.

Die bisher betrachteten Reaktionen waren alle sogenannte vollständige Reaktionen, d. h. sie verliefen solange in der einen Richtung, bis die Ausgangsmaterialien verbraucht waren. Es gibt aber sehr zahlreiche Reaktionen, die zu den umkehrbaren gehören, bei denen also aus den gebildeten Stoffen sich umgekehrt wieder die ursprünglichen bilden. Solche Reaktionen sind dadurch ausgezeichnet, daß schließlich ein von den vorhandenen Massen abhängiger Gleichgewichtszustand eintritt. Bei der Berechnung der Umsetzungsgeschwindigkeit ist es hierbei nötig, die Gegenreaktion in Betracht zu ziehen, da, je länger die erste Reaktion bereits im Gang ist, um so stärker der hemmende Einfluß der zweiten Reaktion hervortritt.

Man berücksichtigt die Gegenreaktion in sehr einfacher Weise, indem man voraussetzt, daß die erste und die zweite Reaktion nebeneinander verlaufen, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Man nennt diese Voraussetzung nach *Ostwald* das Koexistenzprinzip. Natürlich hat die zweite Reaktion eine andere Konstante als die erste. Wenn bei einer umkehrbaren monomolekularen Reaktion vom Ausgangsstoff zur Zeit $t = 0$ die Masse A_1, vom umgesetzten Stoff die Masse A_2 vorhanden ist, so wird nach einer bestimmten Zeit $A_1 - x$ resp. $A_2 + x$ vorhanden sein. Die von der ersten Reaktion in jedem Zeitmoment umgesetzte Masse wird positiv gerechnet, die von der zweiten dagegen negativ. Es ergibt sich also:

$$1) \quad \ldots \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - x) - k_2 (A_2 + x) \text{ oder}$$

$$2) \quad \ldots \quad \frac{dx}{dt} = k_1 A_1 - k_2 A_2 - (k_1 + k_2) x = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 A_1 - k_2 A_2}{k_1 + k_2} - x \right)$$

Dies ist aber wieder die Form einer monomolekularen Reaktion, in der die Konstante $= k_1 + k_2$ ist und die Anfangskonzentration

$$= \frac{k_1 A_1 - k_2 A_2}{k_1 + k_2} = C.$$

Wir müssen sehen, wie wir die Gleichung in eine experimentell prüfbare Form bringen.

Wir setzen $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(C - x)$ oder

$$\frac{dx}{C - x} = (k_1 + k_2)dt.$$

Integration: $-\ln(C - x) = (k_1 + k_2)t + k.$

Für $t = 0$ und $x = 0$ wird

$-\ln C = K$. Also wird

$$3) \quad \ln \frac{C}{C - x} = (k_1 + k_2)t.$$

Es muß also $k_1 + k_2$ konstant sein. C läßt sich auf folgende Weise berechnen. Es ist

$$C = \frac{k_1 A_1 - k_2 A_2}{k_1 + k_2}.$$

Man dividiert Zähler und Nenner des Bruches durch k_2 und erhält

$$4) \quad C = \frac{\frac{k_1}{k_2} A_1 - A_2}{\frac{k_1}{k_2} + 1} = \frac{\varkappa A_1 - A_2}{\varkappa + 1}.$$

Das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2} = \varkappa$ ergibt sich, indem man in Gleichung 1) $\frac{dx}{dt} = 0$ setzt, also den Gleichgewichtszustand berücksichtigt. Dann wird:

$$0 = k_1(A_1 - x) - k_2(A_2 + x) \text{ oder}$$

$$5) \quad \varkappa = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_2 + x}{A_1 - x},$$ wo x die umgesetzte Menge im Zustand des Gleichgewichts bedeutet.

Man berechnet also zunächst $\varkappa = \frac{k_1}{k_2}$ aus Gleichung 5), indem man experimentell das Gleichgewicht bestimmt. Durch Einsetzen von $\varkappa$ in 4) erhält man C und durch Einsetzen von C in 3) schließlich die zur Prüfung des Reaktionsverlaufes geeignete Gleichung, die bestätigt ist, wenn $k_1 + k_2$ sich in der Tat als konstant erweist.

Dies ist die allgemeine Form der umkehrbaren monomolekularen Reaktion. In vielen Fällen werden die Formeln noch dadurch vereinfacht, daß zu Anfang der Reaktion von dem Umwandlungsprodukt nichts vorhanden ist, also $A_2 = 0$.

Dann wird $\varkappa = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{A_1 - x}$ und

$$C = \frac{\varkappa A_1}{\varkappa + 1}.$$

Gleichung 3) bleibt $\ln \frac{C}{C - x} = (k_1 + k_2)t.$

Beispiel.

Als Beispiel wählen wir die Umwandlung von γ-Oxybuttersäure in γ-Oxybuttersäurelakton[1] nach folgender Formel:

$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}} - CH_2 . CH_2 . C^{O}_{OH} = \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH_2}} . CH_2 . CH_2 CO + H_2O$$

γ-Oxybuttersäure γ-Oxybuttersäurelakton.

Da sich unter dem Einfluß des Wassers aus dem Lakton wieder die γ-Oxysäure bildet, so haben wir hier in der Tat eine unvollständige Reaktion vor uns, die wir nach den Formeln S. 482 behandeln.

Ist ursprünglich nur γ-Oxysäure vorhanden, so ist $A_2 = 0$.

Also wird $C = \frac{k_1 A_1}{k_1 + k_2}$ und folglich

$$\frac{C}{C - x} = \frac{k_1 A_1}{k_1 A_1 - (k_1 + k_2) x} = \frac{A_1}{A_1 - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) x}.$$

Demnach lautet die Integralformel:

$$\ln \frac{A}{A - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) x} = (k_1 + k_2) t.$$

Hier muß zunächst $\frac{k_2}{k_1}$ bestimmt werden, indem man den Gleichgewichtszustand der Reaktion feststellt. Man verfolgt die Reaktion durch Titration der freien γ-Oxysäure mit Barytwasser. Da die Reaktion bei Zusatz von freier Salzsäure ausgeführt wird (vergl. unten S. 492), so muß natürlich der Titer der Salzsäure jedesmal abgezogen werden.

Für ein bestimmtes Volum waren zu Anfang 18·23 *cm*³ Barytlösung verbraucht worden. Nach so langer Zeit, daß Gleichgewicht eingetreten war, wurden 13·28 *cm*³ der gleichen Barytlösung verbraucht.

Es ist also $A = 18·23$, $A - \xi = 13·28$, $\xi = 4·95$.

Demnach wird $\frac{k_2}{k_1} = \frac{\xi}{A - \xi} = \frac{4·97}{13·28} = 0·373$ (x).

Diesen Wert setzen wir jetzt in obige Gleichung ein und erhalten:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - 1·373\, x} = (k_1 + k_2).$$

Hier wird jetzt x in *cm*³ der Barytlösung ausgedrückt, A im gleichen Maß ist = 18·23. Drückt man die Zeit in Minuten aus, so erhält man folgende Tabelle:

---

[1] *P. Henry*, Zeitschr. f. phys. Chem., **10**, 115 (1892).

t in Minuten	x	$k_1 + k_2$
21	2·41	0·0355
36	3·73	0·0358
50	4·96	0·0374
65	6·10	0·0382
80	7·08	0·0386
100	8·11	0·0384
120	8·90	0·0377
160	10·35	0·0382
220	11·55	0·0370
∞	13·28	—

Die Konstanz von $k_1 + k_2$ ist befriedigend.

B. Umkehrbare Reaktion zweiter Ordnung.

Es sollen aus 2 Stoffen sich 2 neue Stoffe bilden, die miteinander wieder unter Rückbildung der ursprünglichen Stoffe reagieren. Dann ergibt sich, falls von den zweiten Stoffen zu Anfang der Reaktion nichts vorhanden ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A - x)(B - x) - k_2 x^2.$$

Die Integration dieser Gleichung ist rechnerisch etwas mühsam. Sehr übersichtlich wird jedoch die Lösung auf folgende, von *Guldberg* und *Waage* herrührende Weise:

Man setzt $(A - x)(B - x) - \frac{k_2}{k_1} x^2 = 0.$

Diese Gleichung ist 2. Grades und hat 2 Wurzeln r_1 und r_2. Es wird also (vgl. S. 268):

$$(A - x)(B - x) - \frac{k_2}{k_1} x^2 = (r_1 - x)(r_2 - x) = 0.$$

Demnach ist $\frac{dx}{dt} = k_1 (r_1 - x)(r_2 - x).$

Dies ist aber die Form der vollständigen bimolekularen Reaktion, deren Integration nach S. 471 ergibt:

$$\frac{1}{r_2 - r_1} \ln \frac{r_1 (r_2 - x)}{r_2 (r_1 - x)} = k_1 t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Es sind noch r_1 und r_2, die „scheinbaren Mengen“, zu berechnen, durch Auflösen der Gleichung:

$$(A - x)(B - x) - \varkappa x^2 = 0, \text{ wo } \varkappa = \frac{k_2}{k_1} \text{ gesetzt ist.}$$

Es wird $AB - Bx - Ax + x^2 - \alpha x^2 = 0.$

$$x^2 - \frac{A + B}{1 - \alpha} x = - \frac{AB}{1 - \varkappa}.$$

$$x - \frac{A+B}{2(1-\varkappa)} = \pm\sqrt{\left[\frac{A+B}{2(1-\varkappa)}\right]^2 - \frac{AB}{1-\varkappa}}$$

$$x = \frac{A+B}{2(1-\varkappa)} \pm \sqrt{\left(\frac{A+B}{2(1-\varkappa)}\right)^2 - \frac{AB}{1-\varkappa}}.$$

Diese Ausdrücke für r_1 und r_2 in Gleichung 1) eingesetzt, ergeben eine experimentell prüfbare Form für die unvollständige Reaktion zweiter Ordnung.

$\frac{k_2}{k_1} = \varkappa$ bestimmt man wieder aus $\frac{dx}{dt} = 0$. Es wird $\frac{k_2}{k_1} = \frac{(A-x)(B-x)}{x^2}$, wo x den umgesetzten Wert im Zustand des Gleichgewichts bedeutet.

Beispiel.

Zur experimentellen Prüfung wollen wir hier einen möglichst einfachen Fall nehmen, nämlich äquimolekulare Konzentration von Substanz A und B. Dann wird (vergl. obige Gleichung)

$$1)\quad x = \frac{A}{1-\varkappa} \pm \sqrt{\left(\frac{A}{1-\varkappa}\right)^2 - \frac{A^2(1-\varkappa)}{(1-\varkappa)^2}} = \frac{1}{1-\varkappa}\left(A \pm A\sqrt{\varkappa}\right) = \frac{A}{1-\varkappa}\left(1 \pm \sqrt{\varkappa}\right).$$

Oder $r_1 = \frac{A}{1-\sqrt{\varkappa}}$

$r_2 = \frac{A}{1+\sqrt{\varkappa}}$. Wir wählen die Bildung von Äthylessigester aus 1 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Alkohol.

Wenn wir diese Werte von r_1 und r_2 dann in Gleichung 1) S. 484 einsetzen, so erhalten wir, falls wir noch $A = 1$ setzen, folgende Gleichung:

$$\frac{4}{3}(k) = \frac{1}{t}\log\frac{2-x}{2-3x}.$$

Es wird nämlich $\varkappa = \frac{k'}{k} = \frac{1}{4}$ und $r_1 = \frac{1}{1-\sqrt{\varkappa}} = 2$ sowie $r_2 = \frac{1}{1+\sqrt{\varkappa}} = \frac{2}{3}$.

Demnach wird $\frac{1}{r_2 - r_1}\ln\frac{r_2(r_1 - x)}{r_1(r_2 - x)} = \frac{3}{4}\ln\frac{2-x}{2-3x}$.

Also $\frac{4}{3}k = \frac{1}{t}\ln\frac{2-x}{2-3x}$ oder, indem man mit *Brigg*schen Logarithmen rechnet:

$$\frac{4}{3}k_1 = \frac{1}{t}\log\frac{2-x}{2-3x}.$$

Hier ist das Verhältnis $\frac{k}{k'}$ der Gleichung S. 484 = 4 gesetzt worden, wie es experimentell aus dem Gleichgewicht der Reaktion bestimmt wird.

Es bildet sich nämlich nach der Zeit $\infty \frac{2}{3}$ Mol. Ester. also $x = \frac{2}{3}$. Daraus folgt aus der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = 0 = k(1-x)^2 - k'x^2$$

die Gleichung

$$k\left(1 - \frac{2}{3}\right)^2 = k'\left(\frac{2}{3}\right)^2 \text{ oder } \frac{k}{k'} = 4.$$

In dieser Gleichung haben *Guldberg* und *Waage* experimentell als Mittelwert für $\frac{4}{3}k$ den Zahlenwert 0·00575 gefunden. Mit diesem Werte haben sie dann rückwärts für ein bestimmtes t den zugehörigen Wert für x berechnet und mit dem gefundenen Wert von x verglichen. x = Mol. Essigsäure, die umgesetzt sind. Wie man sieht, ergibt sich eine in den späteren Stadien der Reaktion befriedigende Übereinstimmung.

Die Zeit wurde bei diesem Versuch in Tagen gerechnet.

Tage	x beobachtet	x berechnet
0	0	0
10	0·087	0·054
19	0·121	0·098
41	0·200	0·190
64	0·250	0·267
103	0·345	0·365
137	0·421	0·429
167	0·474	0·472
190	0·496	0·499
∞	0·677	0·677

3. Katalytische Reaktionen.

Wir wenden uns jetzt den für die Biologie besonders wichtigen Fällen der katalytischen Reaktionen zu. Ihre Bedeutung liegt unter anderem darin, daß alle fermentativen Prozesse zu den katalytischen gehören und infolgedessen die Ergebnisse der Reaktionskinetik bei katalytischen Vorgängen unmittelbar auf die Kinetik der Fermente übertragbar sind.

Falls der Reaktionstypus einer Umsetzung bekannt ist, so macht es keine Mühe, das Verhältnis der Reaktionskonstante bei nicht katalysierter Reaktion zu der Konstante unter dem Einfluß eines Katalysators zu bestimmen. Man hat nichts weiter zu tun, als in beiden Fällen k auf Grund der Gleichung $-\frac{dC}{dt} = kC^n$ zu berechnen.

Auf Seite 479 teilten wir bereits zwei Tabellen für eine katalytische Reaktion mit, nämlich für die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd unter dem katalytischen Einfluß von Jodionen. Wie folgende Tabellen zeigen, ist

die Reaktionskonstante bei dieser Reaktion proportional dem Gehalt der Lösung an Katalysator, also proportional ihrem Gehalt an ionisiertem Jod.[1])

Katalytische Wirkung von Jodnatrium.

1. 0·00616 Mol. NaJ pro Liter.

t in Minuten	x in [illegible] O_2	a — x	[illegible]
	a = 60·71		
15	6·94	53·77	[illegible]
32	13·94	46·77	[illegible]
52	21·04	39·67	[illegible]
70	26·56	34·15	[illegible]
99	33·87	26·84	[illegible]
132	40·39	20·42	0·00359
195	48·54	12·16	[illegible]

K im Mittel = 0·00813.

2. 0·01226 Mol. NaJ im Liter.

t	x	a — x	[illegible] k
	a = 60·43		
7	6·51	53·92	[illegible]
16	13·81	46·62	[illegible]
26	20·78	39·65	[illegible]
38	27·86	32·57	[illegible]
53	34·92	25·51	0·00707
70	41·05	19·38	[illegible]
132	53·18	7·25	[illegible]

K im Mittel = 0·01621.

Wie genau die Proportionalität der katalytischen Wirkung mit der Konzentration der Jodionen zutrifft, ergibt sich aus folgender Tabelle, deren letzte Rubrik den Quotienten $\frac{K}{C_{KJ}}$ für Jodkali enthält. Dieser Quotient ist sehr genau konstant.

	C_{KJ} in Mol pro Liter	Geschwindigkeits-konstante k	$\frac{k}{C_{KJ}}$
1.	0·00699	0·00945	[illegible]
2.	0·01032	0·01393	[illegible]
3.	0·02065	0·02787	[illegible]
4.	0·02317	0·03088	[illegible]
5.	0·03082	0·04100	[illegible]
6.	0·03684	0·04731	[illegible]

[1]) *Walton*, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 195.

Katalyse bei unbekanntem Reaktionstyp.

Es kommt nun häufig bei biologischen Reaktionen vor, daß man den Typus der Reaktion nicht genau kennt und deshalb k nicht berechnen kann. Auch in solchen Fällen ist es dann oft von Interesse, die Veränderung von k durch den Einfluß eines Katalysators zahlenmäßig festzustellen und dies ist trotz der Unkenntnis über das Reaktionsgesetz auf folgendem Wege möglich:

Allgemein kann man für die unbekannte Reaktionsgleichung setzen[1]:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot f(C).$$

Hier ist $f(C)$ eine im allgemeinen unbekannte Funktion der Konzentration. In jedem speziellen Falle hat aber die Funktion $f(C)$ dieselbe Form. Bei monomolekularer Reaktion ist $f(C) = C$; bei bimolekularer $f(C) = C^2$ etc.

Aus obiger Gleichung folgt:

$+\frac{dC}{f(C)} = -k\,dt$ oder integriert zwischen den Grenzen t_1 und t_2 und C_1 und C_2:

$$\int_{C_2}^{C_1} \frac{dC}{f(C)} = -k(t_1 - t_2).$$

Für $\int_{C_2}^{C_1} \frac{dC}{f(C)}$ setzen wir $[F(C)]_{C_2}^{C_1}$, wo $F(C)$ eine unbekannte, aber eindeutige Funktion von C ist. Es wird also

1) . . . . $F(C_1 - C_2) = (t_2 - t_1)k.$

Jetzt betrachten wir den Verlauf der Reaktion unter dem Einfluß eines Katalysators, und zwar unter der Voraussetzung, daß der Reaktionstypus durch den Katalysator nicht verändert wird. Diese Voraussetzung ist keineswegs immer zutreffend (vergl. S. 491), läßt sich jedoch in einer Reihe von Fällen ohne Bedenken machen, da dann nur die Geschwindigkeit der Reaktion, nicht aber ihr Zeitgesetz verändert wird. Dann ist wieder $-\frac{dC}{dt} = k^1 f(C)$ und das Integral zwischen den Grenzen $t_1{}^1$ und $t_1{}^2$ und $C_1{}^1$ und $C_2{}^1$ ergibt:

2) . . . . $F(C_1{}^1 - C_2{}^1) = (t_2{}^1 - t_1{}^1)k^1.$

Jetzt setzen wir in Gleichung 2) $t_2{}^1$ und $t_1{}^1$ für dasselbe Reaktionsintervall wie in Gleichung 1), mit anderen Worten: wir bestimmen für

[1]) Vergl. *Bredig*, Erg. d. Phys. **1.** 1. Abt. 158–160 (1902).

die nicht katalysierte und für die katalysierte Reaktion die Zeiten gleichen Umsatzes.

Dann wird $C_1 - C_2 = C_1{}^1 - C_2{}^1$ und ebenso:
$F(C_1 - C_2) = F(C_1{}^1 - C_2{}^1)$. Daraus folgt aber:
$(t_2 - t_1)k = (t_2{}^1 - t_1{}^1)k^1$ oder:

3) . . . . $\frac{k}{k^1} = \frac{t_2{}^1 - t_1{}^1}{t_2 - t_1}$, d. h. die Reaktionskonstanten verhalten sich umgekehrt wie die Zeiten gleichen chemischen Umsatzes.

Es ist wohl darauf zu achten, die Versuche so einzurichten, daß man die umgesetzten Mengen gleich macht. Experimentell ist es bequemer, die Zeiten des Umsatzes gleichzumachen und festzustellen, wieviel Substanz in gleichen Zeiten umgesetzt ist. Dann ist es aber bei Unkenntnis des Reaktionstypus nicht möglich, $\frac{k}{k^1}$ zu berechnen. Es wird dann nämlich $t_2 - t_1 = t_2{}^1 - t_1{}^1$ und folglich:

$$\frac{F(C_1 - C_2)}{F(C_1{}^1 - C_2{}^1)} = \frac{k}{k^1}.$$

Da hier die Form der Funktion F nicht bekannt ist, so läßt sich das Verhältnis von $\frac{k}{k^1}$ nicht bestimmen. Wohl ist dies aber der Fall, wenn man die umgesetzten Mengen gleichmacht und die zu gleichen Umsätzen zugehörigen Zeiten mißt, wie es Gleichung 3) verlangt. Leider ist diese Regel bei sehr vielen Messungen nicht hinreichend beachtet worden, so daß die Resultate geringen Wert für die Berechnung der katalytischen Beschleunigung haben. Voraussetzung für Gleichung 3) ist, wie gesagt, daß sich die Form des Reaktionsverlaufes, also die Funktion f (C) und demnach auch F (C) nicht durch den Zusatz des Katalysators ändert. Dies bedarf in jedem Falle einer besonderen Nachprüfung. Am einfachsten geschieht dies, indem man das Intervall $C_1 - C_2$ verschieden wählt in einer Reihe von Versuchen. Ist trotz des größeren oder kleineren Intervalls von $C_1 - C_2$ das Verhältnis von $\frac{k}{k^1}$ das gleiche, so ergibt sich daraus, daß der Katalysator nur beschleunigend wirkt, dagegen keinen Einfluß auf den Typus der Reaktion ausübt.

Beispiel.

Als Beispiel führen wir eine Untersuchung von *Ostwald*[1] an. Es wurde die Umsetzung der Bromsäure und Jodwasserstoff studiert, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$HBrO_3 + 6\,HJ = HBr + 3\,H_2O + 6\,J.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 2, 134.

Es wurde die ausgeschiedene Menge Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Diese Reaktion wird katalytisch beschleunigt durch Zusatz von freier Säure, und zwar vermutete *Ostwald*, daß die Beschleunigung proportional der Menge der Wasserstoff-Ionen war. Da aber weder der bimolekulare noch sonst ein Reaktionstypus sich für die vorliegende Reaktion beweisen ließ, so blieb nichts anderes übrig, als die Zeiten gleicher Umsetzung zu studieren, die unter dem Einfluß der verschiedenen Katalysatoren sich ergeben. Der reziproke Wert dieser Zeit gab ein Maß für die Reaktionskonstante.

Weiterhin wurde dann noch die sogenannte Beschleunigung $\mathfrak{z}$ durch den Katalysator eingeführt, die definiert wurde als die Differenz der Konstante bei katalysierter und bei nicht katalysierter Reaktion. Also

$$\mathfrak{z} = k' - k = \frac{1}{t'_2 - t'_1} - \frac{1}{t_2 - t_1}.$$

Hier bedeutet $t'_2 - t'_1$ die Zeit des Umsatzes bei katalysierter, $t_2 - t_1$ die Zeit des gleichen Umsatzes bei nicht katalysierter Reaktion.

In der folgenden Tabelle bedeutet x die Menge Jod, die zur Zeit t ausgeschieden war, und zwar gemessen in $0{\cdot}01\ cm^3\ \frac{1}{100}$ Thiosulfatlösung.

Zuerst wurden die Zeiten für den Umsatz $x = 500$ bestimmt.

In der ersten Rubrik stehen die verwendeten Katalysatoren. In der dritten Rubrik die reziproke Zahl gleichen Umsatzes, multipliziert mit 1000, um Nullen zu vermeiden. In der 4. Rubrik die Beschleunigungen $\mathfrak{z} = k' - k$. In der 5. befinden sich die Beschleunigungen, verglichen mit der Beschleunigung durch Salzsäure, die = 100 gesetzt wurde.

Ist wirklich die katalytische Beschleunigung einer Säure proportional der Wasserstoffionen-Konzentration, so müssen die erhaltenen Beschleunigungen, bezogen auf $HCl = 100$, gleich sein den elektrolytischen Leitfähigkeiten der Säuren, ebenfalls auf $HCl = 100$ bezogen. Wie die untenstehende Tabelle zeigt, ist dies in der Tat angenähert der Fall.

Dadurch ist, was uns hier vor allem interessiert, die Berechtigung erwiesen, die katalytische Reaktionsbeschleunigung bei unbekanntem Reaktionstyp auf die angegebene Weise zu berechnen.

Katalysator	Reaktionszeit T für x = 500	$\frac{1000}{T}$	Beschleunigung $1000\left(\frac{1}{T^1} - \frac{1}{T}\right)$	HCl = 100	Elektrolytische Leitfähigkeit HCl = 100
Kein Zusatz . . .	164	6·10	—	—	—
Propionsäure . . .	159	6·29	0·19	0·9	2·0
Essigsäure	157	6·37	0·27	1·3	2·4
Ameisensäure . . .	151	6·62	0·52	2·5	7·7 (!)
Milchsäure	145	7·90	1·80	8·5	7·4
Arsensäure	79·1	12·64	6·54	30·8	—
Phosphorsäure . .	72·5	13·80	7·70	36·3	40
Schwefelsäure . . .	48	20·83	14·73	69·4	74
Salzsäure	36·6	27·32	21·22	100	100
Salpetersäure . .	37·1	26·96	20·86	98·3	99
Bromwasserstoffsäure	33·8	29·59	23·49	111	101 (!)

Bei Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure sind höchstwahrscheinlich Nebenreaktionen eingetreten, die die Gesetzmäßigkeit verdecken. Bei den anderen Säuren findet man das Gesetz in erster Annäherung bestätigt.

Die Autokatalyse.

Die uns im homogenen System interessierenden Fälle sind insbesondere die unter dem Namen der Autokatalyse zusammengefaßten. Bei der gewöhnlichen Katalyse findet einfach eine Beschleunigung des Reaktionsverlaufes statt, ohne daß die Formel der Reaktion eine Änderung erfährt. Nur wird der numerische Wert der Konstante k eine Änderung erfahren und je nach der Wirksamkeit des Katalysators mehr oder weniger größer, bei negativer Katalyse kleiner werden. Anders ist dies, falls die in die Reaktion eingehenden Stoffe selbst als Katalysatoren wirken. Dann wird die Konstante während des Verlaufes der Reaktion variieren und in jedem Zeitmoment von der jeweilig vorhandenen Menge des Katalysators abhängig sein.

Es sei zuerst die Ausgangssubstanz katalytisch wirksam. Zur Zeit t ist von dieser Substanz die Menge $A-x$ vorhanden. Wir nehmen an, daß der Einfluß des Katalysators proportional ist seiner Menge. Dann wird im Fall einer monomolekularen Reaktion:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2(A-x)](A-x) = k_1(A-x) + k_2(A-x)^2.$$

Wie man sieht, ist durch den Einfluß des Katalysators aus der ursprünglichen Reaktion erster Ordnung eine Reaktion zweiter Ordnung geworden.

Wir müssen jetzt die erhaltene Gleichung integrieren.

Es wird:

$$\int \frac{dx}{k_1(A-x) + k_2(A-x)^2} = t + C.$$

Wir setzen $A-x = l$, so daß $-dx = dl$ wird. Ferner $z = \frac{k_1}{k_2}$.

Dann ist zu berechnen:

$$-\int \frac{dl}{k_1 l + k_2 l^2}.$$

Zur Partialbruchzerlegung müssen wir die Wurzeln von $k_1 l + k_2 l^2 = 0$ bestimmen. Sie ergeben sich als $l_1 = 0$; $l_2 = -\frac{k_1}{k_2} = -z$.

Der Bruch wird also:

$$\frac{1}{k_2(l+z)l} = \frac{1}{k_2}\left[\frac{A}{l} + \frac{B}{l+z}\right].$$

Es wird nach der auf S. 378 angegebenen Methode:

$A = \frac{1}{\varkappa}$; $B = -\frac{1}{\varkappa}$. Also

$$\frac{1}{k_2(1+\varkappa)l} = \frac{1}{k_2}\left[\frac{\frac{1}{\varkappa}}{l} - \frac{\frac{1}{\varkappa}}{l+\varkappa}\right].$$

Daraus ergibt sich für das Integral:

$$-\int \frac{dl}{k_1 l + k_2 l^2} = -\frac{1}{k_2}\left[\int \frac{\frac{1}{\varkappa}\,.\,dl}{l} - \int \frac{\frac{1}{\varkappa}\,.\,dl}{l+\varkappa}\right] = -\frac{1}{k_2}\left[\frac{1}{\varkappa}\ln l - \frac{1}{\varkappa}\ln(l+\varkappa)\right]$$

Durch Einsetzen von $\varkappa = \frac{k_1}{k_2}$ erhält man daraus als Wert des Integrals:

$$+\frac{1}{k_1}\ln\frac{l+\varkappa}{l} = \frac{1}{k_1}\ln\frac{A-x+\frac{k_1}{k_2}}{A-x} = \frac{1}{k_1}\ln\frac{k_2(A-x)+k_1}{k_2(A-x)}.$$

Die endgültige Integralgleichung lautet also:

$$\frac{1}{k_1}\ln\frac{k_2(A-x)+k_1}{k_2(A-x)} = t + C.$$

Um noch C zu eliminieren, setzt man für $t = o$; $x = o$.
Es wird

$$\frac{1}{k_1}\ln\frac{k_2 A + k_1}{k_2 A} = C.$$

Also wird:

$\frac{1}{k_1}\ln\frac{A[k_2(A-x)+k_1)}{(A-x)(k_2 A + k_1)} = t.$ (Gleichung für monomolekulare Reaktionen bei katalytischer Beschleunigung durch die Ausgangssubstanz.)

Das experimentell Charakteristische dieses Reaktionstypus ist das Sinken der nach dem monomolekularen Schema berechneten Konstanten. Die Konstante wird hier nämlich durch den Ausdruck $k_1 + k_2(A-x)$ vertreten und da $A-x$ im Verlauf der Reaktion kleiner wird, so muß auch dieser Ausdruck kleiner werden.

Die Laktonbildung der γ-Oxyvaleriansäure.

Es wurde von *P. Henry* die autokatalytische Umsetzung der γ-Oxyvaleriansäure untersucht. Wir sahen oben bereits (S. 483), daß sich γ-Oxysäuren in Laktone umlagern, und zwar γ-Oxyvaleriansäure nahezu vollständig, dagegen γ-Oxybuttersäure bis zu $^2/_3$ ihrer Menge. Wasserstoffionen wirken hierbei katalytisch beschleunigend ein. Aus diesem Grunde setzten wir (S. 483) freie Salzsäure zu dem Reaktionsgemisch hinzu, um die Konzentration der H-Ionen konstant zu halten.

Ist keine fremde Säure zugegen, so wirken die H-Ionen der γ-Oxyvaleriansäure autokatalytisch beschleunigend auf die Laktonbildung. Da man k_1 als sehr klein voraussetzen kann, so wird (S. 491)

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)(A - x).$$

Diese Gleichung setzt voraus, daß die Dissoziation der γ-Oxyvaleriansäure unabhängig von der Konzentration der Säure ist. Dies ist natürlich keineswegs der Fall. Ist y der Dissoziationsgrad, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} = k_1 y (A - x)(A - x).$$

Diese Gleichung erlaubt, die katalysierte Reaktion bei jeder Konzentration der γ-Oxysäure zu berechnen, falls man y als Funktion von A — x ausdrücken kann. Dies ist nach dem *Ostwald*schen Verdünnungsgesetz leicht möglich.[1])

Hier möge es genügen, das Gesetz für eine bestimmte Konzentration zu prüfen.

Dann ist y konstant und es gilt:

$$\frac{dx}{dt} = ky(A - x)^2 \text{ oder integriert:}$$

$$ky = \frac{1}{t} \frac{x}{A - x}.$$

Die Konzentration der γ-Oxyvaleriansäure war in nachstehendem Versuch $= \frac{N}{2 \cdot 7}$. Die Barytlösung, mit der titriert wurde, war $= \frac{N}{50 \cdot 92}$.

Fig. 190.

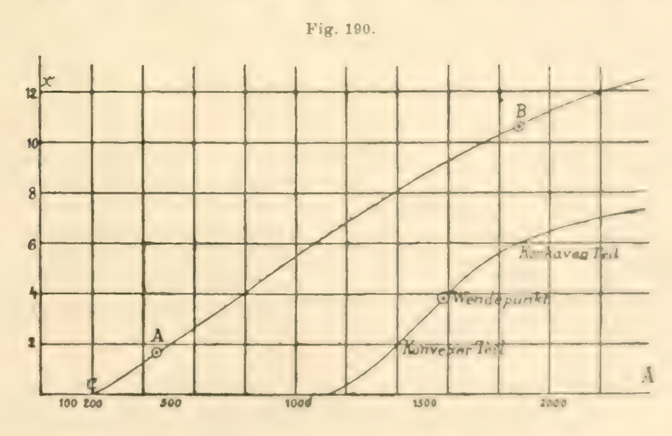


Fig. 190 gibt ein Bild dieser Reaktion. Von C bis A verläuft die Kurve gegen die Abszisse konvex, zwischen A und B liegt der Wendepunkt und

[1]) Siehe *Henry*, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 117.

von B verläuft die Kurve gegen die Abszisse konkav. Die beigefügte kleinere Kurve gibt eine schematische Übertreibung dieses autokatalytischen Typus.

t in Minuten	x	$\frac{x}{A-x}$	k y
240	2·20	0·0633	264
450	3·93	0·1190	264
1170	8·70	0·3077	263
1500	10·68	0·4061	270
1890	12·47	0·5087	269
2840	15·38	0·7119	251
3530	17·66	0·9142	274
4310	18·57	1·0670	248
4940	20·86	1·2940	262
6170	22·90	1·6270	264
7740	24·54	1·9720	255

Das *Arrhenius*sche Modell.

Ein spezieller Fall einer katalytischen Reaktion, bei der einer der Ausgangsstoffe katalytisch beschleunigend wirkt, liegt in dem sogenannten *Arrhenius*schen Modell vor. Wir werden später bei der Kinetik der Fermentreaktionen auf die besondere Bedeutung dieses Modells zu sprechen kommen. Hier wollen wir es nur als einen Spezialfall einer Autokatalyse in homogenem System behandeln.

Das *Arrhenius*sche Modell beschäftigt sich mit der Verseifung von Äthylazetat durch Ammoniak. Diese Verseifung wird bewirkt durch Hydroxylionen, und zwar ist die Verseifungsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der Hydroxylionen. Die Formel der Reaktion lautet:

$$C_2H_5.O.CO.CH_3 + \overset{+}{N}H_4.\overset{-}{O}H = NH_4 \cdot.O.C.OCH_3 + C_2H_5OH.$$

Infolge der Reaktion nimmt die Zahl der wirksamen Hydroxylionen dauernd ab, und es fragt sich zunächst, wie groß ihre Anzahl zur Zeit t ist, wenn die Anfangskonzentration des Ammoniaks a war.

Zur Zeit t haben sich x Mole Äthylazetat umgesetzt in x Mole Ammoniumazetat. Es sind also noch a—x Mole Ammoniak vorhanden. Diese a—x Mole Ammoniak sind dissoziiert in NH_4- und OH-Ionen. Zur Berechnung der Hydroxylionen ergibt sich also folgende Dissoziationsgleichung:

Konzentration der OH-Ionen × Konzentration der NH_4-Ionen = K × Konzentration der NH_4OH-Moleküle. K ist hier die Dissoziationskonstante des Ammoniaks. Die Konzentration der OH-Ionen wird gesucht und sei = q. Die Konzentration der NH_4-Ionen ist angenähert gleich der Konzentration des Ammoniumazetats. Dieses Salz nämlich ist nahezu vollständig in seine Ionen dissoziiert, so daß bei der geringen Dissoziation, die Ammoniak

zeigt, die Zahl der dorther stammenden NH_4-Ionen vernachlässigt werden kann. Nur ganz zu Anfang der Reaktion, wenn noch kein Ammoniak vorhanden ist, gilt dies nicht. In späteren Stadien jedoch ist die Konzentration der NH_4-Ionen gleich der des Ammonsalzes, d. h. gleich x.

Schließlich ist die Konzentration der NH_4OH-Moleküle zur Zeit $t = a - x$.

Also nimmt die obige Gleichung folgende Form an: $q \cdot x = K \cdot (a - x)$.

Demnach $q = K \dfrac{a - x}{x}$.

Die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylazetats ist natürlich ebenfalls abhängig von der Konzentration des Äthylazetats selbst. Wir nehmen an, daß der Ester in solchem Überschuß vorhanden ist, daß seine Konzentration sich praktisch nicht ändert und als konstant = P angesehen werden kann. Es ist dann die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot P \cdot q = k \cdot P \cdot K \cdot \frac{a - x}{x} = K \cdot P \cdot \frac{a - x}{x}.$$

Hier ist k die Konstante für die Reaktionsgeschwindigkeit. Da k . K konstant ist, haben wir es = K gesetzt.

Wir integrieren die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot P \frac{a - x}{x}.$$

Es wird: $\displaystyle\int \frac{x\,dx}{a - x} = KP \cdot t$.

Zur Lösung von $\displaystyle\int \frac{x\,dx}{a - x}$ setzt man das Integral gleich:

$$-\int \frac{-x\,dx}{a - x} = -\int \frac{(a - x - a)\,dx}{a - x} = -\int \frac{a - x}{a - x}\,dx + \int \frac{a}{a - x}\,dx.$$

Dies wird gleich $-x - a \ln (a - x) + C$.

Man erhält also: $-x - a \ln (a - x) + C = KPt$.

Setzt man jetzt für $t = 0$ auch $x = 0$, so erhält man durch Subtraktion:

$$a \ln \frac{a}{a - x} - x = KP \cdot t.$$

Es muß also $KP = \dfrac{1}{t}\left[a \cdot \ln \dfrac{a}{a - x} - x\right]$ konstant sein.

Dies wird durch die folgende, von *Arrhenius* stammende Tabelle vollkommen bestätigt. Die Konzentration des Äthylazetats war 0,06 normal.

t	Umgesetztes Ammoniak in Prozenten beob. (Mittel)	ber.	KP
1	17·5	19·4	17·4
2	25·5	25·2	22·0
3	30·7	30·6	21·2
5	38·5	38·5	20·9
10	51·2	51·3	20·9
15	59·6	59·7	20·9
22	67·5	68·0	20·6
30	74·5	74·7	21·2
50	84·8	85·0	20·8
70	91·1	90·7	21·6
100	95·3	95·3	21·1

Katalytische Beschleunigung durch das Reaktionsprodukt.

Bei der monomolekularen Reaktion, bei der das Reaktionsprodukt katalytisch beschleunigend wirkt, findet ein Ansteigen der nach dem monomolekularen Verlauf berechneten Konstanten statt.

Hier lautet die Gleichung offenbar:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x)(A - x).$$

Die Integration gestaltet sich folgendermaßen:

$$\int \frac{dx}{(k_1 + k_2 x)(A - x)} = \int \frac{dx}{k_2 (A - x)(x + \frac{k_1}{k_2})} = t + C.$$

Die Partialbruchzerlegung ergibt, wenn man $-\frac{k_1}{k_2} = \varkappa$ setzt:

$$\frac{1}{(A - x)(x + \frac{k_1}{k_2})} = \frac{Q}{x - A} + \frac{R}{x - \varkappa}.$$

Daraus folgt nach der Methode auf S. 378, indem man mit $(A - x)(x + \frac{k_1}{k_2})$ multipliziert und die Koëffizienten der gleichen Potenzen von x gleich setzt:

$$Q = + \frac{1}{\varkappa - A};\ R = \frac{1}{\varkappa - A}.$$

Der Integral wird also:

$$\frac{1}{k_2(\varkappa - A)}\left[\int \frac{dx}{x - A} + \int \frac{dx}{x - \varkappa}\right] = -\frac{1}{k_1 + k_2 A} \ln \frac{x - \varkappa}{x - A} = \frac{1}{k_1 + k_2 A} \ln \frac{k_2 x + k_1}{k_2 (A - x)}.$$

Eliminiert man noch durch die Bedingung $x = o$; $t = o$ die Konstante C, so erhält man:

1. $\frac{1}{k_1 + k_2 A} \ln \frac{A(k_2 x + k_1)}{k_1 (A - x)} = t$ (Reaktionsgleichung erster Ordnung bei katalytischer Beschleunigung durch das Reaktionsprodukt).

Wir wollen noch kurz sehen, wie man diese Gleichung am besten einer experimentellen Prüfung unterwirft.

Aus der Form der Differentialgleichung $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x)(A - x)$ ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ nicht, wie sonst, ständig abnimmt, sondern zu Anfang auch zunehmen kann. Späterhin nimmt sie unter allen Umständen ab, und es wird infolgedessen unter Umständen für $\frac{dx}{dt}$ ein Maximum existieren. Da, wo $\frac{dx}{dt}$ ein Maximum hat, wird die x, t Kurve einen Wendepunkt besitzen. Wenn man also experimentell die x, t Kurve bestimmt, so wird die Kurve für einen bestimmten Wert von $x = x_\omega$ einen Wendepunkt haben. Andrerseits muß für dieses x_ω der Ausdruck für $\frac{dx}{dt}$ ein Maximum sein. Nach S. 351 ff. ergibt sich als Maximumsbedingung für $\frac{dx}{dt}$:

$$\frac{d(k_1 + k_2 x)(A - x)}{dx} = 0. \text{ Oder}$$

$$-(k_1 + k_2 x) + (A - x) k_2 = 0 \text{ und } x = \frac{k_2 A - k_1}{2 k_2} \quad (2) \text{ oder}$$

$$x = \frac{A - \frac{k_1}{k_2}}{2} \text{ und } \frac{k_1}{k_2} = A - 2 x_\omega.$$

Aus dem Wert von x_ω kann man also das Verhältnis des Koeffizienten $\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{c}$ berechnen. Jetzt setzt man $k_2 = k_1 c$ in die obige Integralgleichung 1) ein und erhält

$$\frac{1}{k_1 + k_2 A} \ln \frac{A(k_2 x + k_1)}{k_1 (A - x)} = \frac{1}{k_1 + A c k_1} \ln \frac{A(k_1 c x + k_1)}{k_1 (A - x)} =$$

$$\frac{1}{k_1 (1 + A c)} \ln \frac{A(c x + 1)}{A - x} = t. \text{ Oder}$$

$$k_1 = \frac{1}{t(1 + A c)} \ln \frac{A(c x + 1)}{A - x}$$

Diese Form ist für eine experimentelle Prüfung des Gesetzes geeignet. Hinzufügen wollen wir noch, daß keineswegs immer für $\frac{dx}{dt}$ ein Maximum vorhanden ist. Aus Gleichung 2) folgt, daß dies nur dann der Fall ist, wenn $k_2 A - k_1$ positiv ist, oder da man $A = 1$ setzen kann, ohne die Allgemeinheit der Betrachtung einzuschränken, wenn $k_2 - k_1$ positiv ist. Oder $k_2 > k_1$.

Ostwald weist darauf hin, daß dieser Reaktionstypus, d. h. katalytische Beschleunigung durch eins der Reaktionsprodukte bei einer großen Anzahl von Reaktionen vorliegt. So z. B. wenn Metalle durch reine Salpetersäure aufgelöst werden, bei denen entstehende salpetrige Säure als Katalysator wirkt oder bei der Zersetzung von Schießbaumwolle, die durch geringe Mengen von freier Säure katalytisch beschleunigt wird. Allgemein gesprochen liegt nach *Ostwald* stets ein solcher Reaktionsverlauf vor, wenn die x, t Kurve einen Wendepunkt hat. Dann ist stets auf katalytischen Verlauf zu schließen. Theoretisch kann freilich auch nach *Ostwald-Luther* ein verzögernder Katalysator während der Reaktion verschwinden, indessen ist bisher noch kein solches Beispiel bekannt geworden.

Beispiel.

Für die Katalyse durch das Reaktionsprodukt existiert ein gutes Beispiel in der von *N. Schilow*[1]) untersuchten Oxydation von arseniger Säure durch Bromsäure. Diese Oxydation verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit nur in Gegenwart von Br-Ionen, und zwar stufenweise: Zuerst wird Bromsäure durch Bromwasserstoffsäure nach folgender Formel reduziert:

1) . . . . $HBrO_3 + HBr = HBrO + HBrO_2$.

2) Die beiden Säuren $HBrO$ und $HBrO_2$ oxydieren dann erst die arsenige Säure A_2O_3.

Reaktion 1) verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit, dagegen verläuft die zweite Reaktion momentan und übt deshalb keinen Einfluß auf die Reaktionsgleichung aus.

Da also die wirksamen Konzentrationen nur $HBrO_3$ und HBr sind, so erhält man:

1) . . . . $\frac{dx}{dt} = k(B + x)(A - x)$, wo A die Anfangskonzentration der Bromsäure ist, B die Anfangskonzentration der HBr, die sich während der Reaktion vermehrt. Als Gesamtreaktion betrachtet hat man es also mit einer unimolekularen Reaktion zu tun, die autokatalytisch durch die entstehende HBr beschleunigt wird. In der Tat entspricht Formel 1) der Formel auf S. 496.

Das Integral ergibt:

$$k = \frac{1}{t(A - B)} \log \frac{(B + x)A}{(A - x)B},$$ eine Gleichung von derselben Form wie Gleichung S. 497.

Folgende Tabelle zeigt die Richtigkeit der Voraussetzungen. Es wurde die arsenige Säure mit $^1/_{100}$ normaler Jodlösung titriert bei einem Überschuß von $NaHCO_3$.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **42**. 664.

Angesetzt 25 cm^3 $\frac{1}{20}$ norm. $KBrO_3$, 25 cm^3 $\frac{3}{10}$ norm. As_2O_3, 20 cm^3 $\frac{1}{1}$ norm. H_2SO_4, 75 cm^3 H_2O.

Dazu wurden 5 cm^3 $\frac{1}{40}$ mol. KBr gesetzt $= 2{\cdot}5$ $\frac{1}{20}$ norm.

Es war also in $\frac{1}{20}$ norm. cm^3: $A = 25$; $B = 2{\cdot}5$.

Zeit	A — x	k . 10³	Zeit	A — x	k . 10³
40	23·55	0·204	180	14·72	0·189
60	22·72	0·195	190	13·85	0·190
80	21·75	0·192	200	13·09	0·190
100	20·62	0·190	210	12·20	0·190
120	19·38	0·194	220	11·40	0·189
130	18·65	0·189	230	10·62	0·190
140	17·90	0·189	240	9·80	0·190
150	17·15	0·190	250	8·96	0·191
160	16·38	0·189	270	7·42	[illegible]
170	15·52	0·190	290	6·10	[illegible]
			310	4·92	[illegible]

Katalytische Verzögerung.

Schwieriger als die positive Katalyse ist die Formulierung der negativen Katalyse und Autokatalyse. Es läge nahe, in Analogie zur positiven Katalyse folgendermaßen zu formulieren:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2 a)(A - x).$$

Dem steht aber entgegen, daß bei wachsender Konzentration des Katalysators schließlich $k_2 a$ so wachsen würde, daß $k_1 - k_2 a$ das Vorzeichen wechseln und also die Reaktion sich umkehren würde. Da dies den Tatsachen widerspricht, so kann diese Formel nicht richtig sein.

In einer eingehenden Studie über negative Katalyse stellt *Titoff*[1] eine Formel auf, die aber ebenfalls nicht gut mit dem experimentellen Material stimmt, aber wenigstens theoretisch möglich ist. Sie lautet:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K}{1 + a K_1} \cdot C_m,$$ wo K die Konstante des normalen Versuchs, K_1 eine für den Katalysator charakteristische Konstante und C_m das in allen Reaktionsgleichungen auftretende Produkt der Konzentrationen der wirksamen Massen ist.

Es ergibt sich aber aus bestimmten Voraussetzungen, daß bei negativer Katalyse die Formel gilt:

[1] Zeitschr. f. physikal. Chemie. 45, 641 (1903).

$K_1 = \frac{k^1}{X}$, wo X die Menge des negativen Katalysators ist.[1] Die Reaktionskonstante des negativ katalysierten Versuchs ist also umgekehrt proportional der zugesetzten Menge an Katalysator.

Diese Formel fußt im wesentlichen auf der Voraussetzung, daß der negative Katalysator durch Neutralisation von positiven Katalysatoren wirkt, mit denen er eine Verbindung irgend welcher Art eingeht. Es wurde die Oxydation von Natriumsulfitlösung durch den Sauerstoff der Luft untersucht. Die Reaktion verläuft monomolekular und wird durch Kupfersulfit beschleunigt, dagegen gehemmt durch Glyzerin, Mannit, Zinnchlorid und andere Substanzen.

Die Geschwindigkeitskonstante eines bestimmten Versuchs muß proportional der zugesetzten Menge von negativem Katalysator sinken. Ist also K_M die Konstante des katalysierten Versuchs, $K_{norm.}$ die des normalen Versuchs, so muß bei gleichem Zusatz von Katalysator der Quotient $\frac{K_M}{K_{norm.}}$ konstant sein. Diese Bedingung ist einigermaßen in der folgenden Tabelle erfüllt.

Der Katalysator Mannit war in einer Konzentration von $^1/_{100\,000}$ normal zugegen.

K_m	K_{normal}	$\frac{K_M}{K_{norm.}}$
26·9	58·5	0·46
16·0	34·0	0·47
24·5	56·0	0·44
10·1	17·5	0·58
10·3	20·1	0·51

4. Gekoppelte Reaktionen.

Oben hatten wir die Oxydation von arseniger Säure durch Bromsäure betrachtet und gefunden, daß diese Reaktion katalytisch beschleunigt wird durch Brom-Ionen. Wir sahen zugleich, daß es sich bei dieser Reaktion nicht um eine Katalyse in dem Sinne handelt, daß die Brom-Ionen nicht an der Reaktion teil nehmen. Vielmehr entsteht aus Bromsäure und Bromwasserstoff zunächst bromige und unterbromige Säure, die dann erst ihrerseits oxydierend auf die arsenige Säure einwirken. Nur dadurch, daß diese letztere Reaktion nahezu momentan verläuft, war es möglich, den genannten Vorgang in der dort geschilderten Weise als Katalyse der Oxydation von arseniger Säure durch Bromsäure unter dem Einfluß von Brom-Ionen aufzufassen und mathematisch zu behandeln.

---

[1]) Betreffs der Ableitung siehe l. c. S. 663.

In Wirklichkeit handelt es sich um eine sogenannte **gekoppelte Reaktion**. Solche gekoppelte Reaktionen spielen in der chemischen Kinetik, besonders auch bei biochemischen Vorgängen, eine große Rolle. Allgemein kann man als gekoppelte Reaktionen solche bezeichnen, bei denen zwei oder mehrere Reaktionen so ineinander greifen, daß sie wechselseitig ihre Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen. Besonders wichtig ist hier der Fall, daß eine der Reaktionen für sich allein überhaupt nicht mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, aber durch eine zweite, mit ihr gekoppelte so beschleunigt wird, daß sie in oft sehr kurzer Zeit zu Ende geführt wird.

Es fragt sich zunächst, wie man sich solche gekoppelte Reaktionen erklären kann. Wir wählen als Beispiel die Oxydation arseniger Säure durch Bromsäure bei Gegenwart von schwefliger Säure. Wie wir oben sahen, wirkt Bromsäure allein kaum auf arsenige Säure ein. Die Oxydation setzt aber sofort ein, wenn man schweflige Säure hinzufügt. Wir führen hier nach dem Vorgang von *Luther* und *Schilow*[1], denen wir überhaupt bei der Theorie der gekoppelten Reaktionen folgen, folgende Bezeichnung ein: Den **oxydierenden Stoff**, hier $HBrO_3$, nennen wir den **Aktor**, den **zu oxydierenden**, hier As_2O_3, den **Akzeptor**. Den **die Reaktion vermittelnden Stoff**, hier SO_2, nennen wir den **Induktor**. In diesem Sinne sprechen wir auch von **induzierten** Reaktionen. Im Gegensatz zur Katalyse geht auch der Induktor SO_2 in die Reaktion ein und wird zu SO_3 oxydiert. In anderen Fällen tritt natürlich eine andere Umwandlung des Induktors ein. Bei der hier betrachteten Reaktion verteilt sich der Sauerstoff der Bromsäure auf die arsenige Säure und die schweflige Säure:

$$\underset{\text{Aktor}}{HBrO_3} + \underset{\text{Induktor}}{SO_2}: \text{ Primäre Reaktion.}$$

$$\underset{\text{Aktor}}{HBrO_3} + \underset{\text{Akzeptor}}{As_2O_3}: \text{ Sekundäre Reaktion.}$$

Das Verhältnis der vom Induktor SO_2 verbrauchten Äquivalente Sauerstoff zu den vom Akzeptor As_2O_3 verbrauchten Äquivalenten Sauerstoff nennt man den **Induktionsfaktor** $= \frac{\text{Äquiv. } [As_2O_3]}{\text{Äquiv. } [SO_2]}$, wobei unter $[As_2O_3]$, resp. $[SO_2]$ die oxydierten Äquivalente As_2O_3 und SO_2 zu verstehen sind. Er ist von Bedeutung für die theoretische Deutung der gekoppelten Reaktionen.

Man kann nämlich zwei Erklärungen für eine Reaktion, wie die obige, anführen. **Erstens** kann der Induktor einfach als Katalysator wirken, aber durch einen unabhängig von der katalytischen sekundären Reaktion verlaufenden Oxydationsvorgang verändert werden. Oder aber **zweitens**: es bildet sich aus Induktor und Aktor (SO_2 und $HBrO_3$) oder Induktor und Akzeptor (SO_2 und As_2O_3) oder aus allen drei Stoffen ein Zwischen-

[1] *Luther* und *Schilow*, Zeitschr. f. phys. Chem. 46. 777.

produkt, das mit den vorhandenen Stoffen so reagiert, daß schließlich alle drei verändert werden. Die Kopplung geschieht durch ein Zwischenprodukt.

Nach der ersten Erklärung würde SO_2 die Reaktion

$$HBrO_3 + As_2O_3 \longrightarrow HBr + As_2O_5$$

katalysieren, selbst aber durch $HBrO_3$ oxydiert werden.

Nach der zweiten Erklärung würde SO_2 die $HBrO_3$ zunächst zu dem Zwischenprodukt $HBrO_2$ reduzieren und dann erst $HBrO_2$ weiter oxydierend wirken auf As_2O_3.

Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten läßt sich treffen mit Hilfe des oben definierten Induktionsfaktors. Wirkt nämlich der Induktor SO_2 als Katalysator, ohne sich an der Oxydation des Akzeptors As_2O_3 direkt zu beteiligen, so ist die eigentliche Reaktion auf folgendes Schema reduziert:

$$1.\ HBrO_3 + As_2O_3 \longrightarrow As_2O_5 + HBr.$$

Andrerseits wird nebenher folgende Reaktion verlaufen

$$2.\ HBrO_3 + SO_2 \longrightarrow SO_3 + HBr.$$

Wenn man also die wirksame Masse von As_2O_3 erhöht gegenüber der Masse von SO_2 bei gleicher Konzentration der Bromsäure, so wird der Induktionsfaktor $\frac{[As_2O_3]}{[SO_2]}$ dauernd steigen und schließlich unendlich groß werden. Es ergibt sich als Kurve des Induktionsfaktors die Kurve 1 der Fig. 191. Hierbei ist als Abszisse das Verhältnis der Konzentrationen $\frac{C_{As_2O_3}}{C_{SO_2}}$ aufgetragen, als Ordinate der Induktionsfaktor $\frac{[As_2O_3]}{[SO_2]}$.

Ganz anders verläuft die Kurve des Induktionsfaktors, wenn sich ein Zwischenprodukt als Vermittler der gekoppelten Reaktion bildet. Ist $HBrO_2$ (Bromigsäure) das Zwischenprodukt, so wird zunächst die Reaktion $HBrO_2 + As_2O_3$ um so stärker gegen die Reaktion $HBrO_2 + SO_2$ hervortreten, je größer das Konzentrationsverhältnis $\frac{C_{As_2O_3}}{C_{SO_2}}$ ist. Dies gilt für jeden Moment der Reaktion, mit anderen Worten, der Induktionsfaktor ist nur abhängig von diesem Konzentrationsverhältnis, dagegen nahezu unabhängig von der Konzentration der Bromigsäure und ebenfalls auch der anfänglich vorhandenen Bromsäure. Wenn weiterhin das Verhältnis von $\frac{C_{As_2O_3}}{C_{SO_2}}$ wächst, so wächst natürlich auch in diesem Falle der Induktionsfaktor, aber dieses Wachstum des Induktionsfaktors ist in diesem Falle nicht unbegrenzt, sondern nähert sich asymptotisch einem Maximum. Wenn nämlich die arsenige Säure so überwiegt, daß die bromige Säure praktisch ausschließlich auf As_2O_3, dagegen nicht mehr auf SO_2 einwirkt, so wird, damit die Reaktion weiter läuft, trotzdem durch den Induktor SO_2 aus der Bromsäure neue Bromigsäure gebildet werden müssen, d. h. die Oxydation der SO_2 kann infolge der Notwendig-

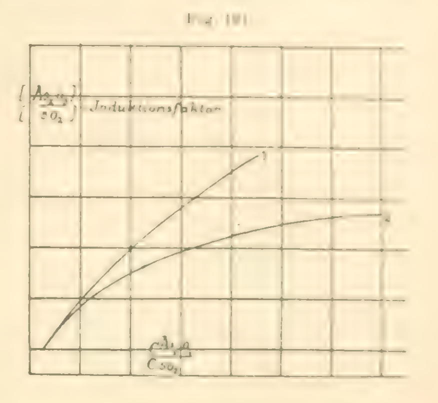
keit, das Zwischenprodukt $HBrO_2$ zu bilden, nicht ganz zurückgedrängt werden. Es verlaufen dann die beiden Reaktionen

$$HBrO_2 + SO_2 \longrightarrow HBrO + SO_3 \text{ und}$$
$$HBrO_2 + As_2O_3 \longrightarrow HBr + As_2O_5$$

in stöchiometrischem Verhältnis nacheinander, mit anderen Worten: der maximale Grenzwert des Induktionsfaktors $\frac{[As_2O_3]}{[SO_2]}$ wird als Quotient aus den der kleinen ganzen Zahlen erhalten, mit denen As_2O_3 und SO_2 in die beiden vorstehenden Gleichungen eingehen.

Graphisch ergibt sich für das Anwachsen des Induktionsfaktors bei Koppelung durch ein Zwischenprodukt die Kurve 2 der Fig. 191.

Fig. 191.



Im folgenden wollen wir noch kurz einige Haupttypen von gekoppelten Reaktionen besprechen. Hierbei ist die Spezifität der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe zu berücksichtigen. Besteht z. B. die Reaktion in der Oxydation von Jodwasserstoff durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferroionen, so sind diese spezifischer Natur. Durch Variieren der an der Reaktion beteiligten Stoffe läßt sich nämlich feststellen, daß sowohl der Jodwasserstoff wie auch das Wasserstoffsuperoxyd durch eine Anzahl ähnlicher Stoffe ersetzt werden können, ohne daß eine Änderung des Charakters der gekoppelten Reaktion eintritt. Das Ferroion ist hingegen bei allen diesen Reaktionen nicht zu ersetzen, es ist spezifisch.

Luther und *Schilow* gruppieren nun die bisher beobachteten gekoppelten Reaktionen in der Weise, daß sie zuerst die Reaktionen mit einem spezifischen Bestandteil anführen, dann die mit zwei spezifischen Bestandteilen. Wir wollen kurz einige der Hauptgesichtspunkte erwähnen, die sich dabei ergeben haben.

I. Gekoppelte Reaktion mit einem spezifischen Bestandteil.

Hierbei kann der spezifische Bestandteil sein:

1. Der Induktor.
2. Der Aktor.
3. Der Akzeptor.

Für den dritten Fall sind bisher keine Fälle bekannt, so daß wir nur die beiden ersten Fälle zu betrachten haben.

1. Koppelung durch ein Zwischenprodukt des Induktors.

Eine Koppelung durch eine Zwischenstufe des Induktors liegt vor bei der oben erwähnten Oxydation von HJ durch H_2O_2 bei Gegenwart

von Ferroionen. Aus der folgenden Tabelle ersieht man, daß in der Tat sowohl der Aktor H_2O_2 wie auch der Akzeptor HJ durch eine Reihe anderer Stoffe zu ersetzen sind. Spezifisch dagegen ist das Fe''-Ion.

Aktor	Induktor (spezifisch)	Akzeptor
Hydroperoxyd . . .	Fe''	HJ
„ . . .	„	Indigo
„ . . .	„	Weinsäure
Chlor	„	Zuckerarten
Permanganat . . .	„	Weinsäure
„ . . .	„	Chlorion
Chromsäure . . .	„	KJ
„ . . .	„	Weinsäure
Persulfat	„	Indigo
„	„	KJ
„	„	As_2O_3
„	„	Thiosulfat
Bromsäure . . .	„	Arsenigsäure

Eine andere Gruppe von Reaktionen mit spezifischem Induktor ergib sich bei Oxydationsreaktionen unter Vermittlung von schwefliger Säure. Das oben betrachtete Beispiel der Oxydation von As_2O_3 durch $HBrO_3$ gehört zu dieser Gruppe. Wichtig für diesen Typus der gekoppelten Reaktion ist, daß er in eine katalytische Reaktion übergehen kann.

2. Koppelung durch eine Zwischenstufe des Aktors.

Weniger zahlreich, aber doch hinreichend häufig beobachtet ist Reaktionskoppelung, bei der der Aktor die wirksame Zwischenstufe bildet. Ein Beispiel ist die Oxydation von Jodwasserstoff durch Salpetersäure bei Induktion durch Zink. Ohne Zink verläuft die Reaktion nicht. Hier ist Jodwasserstoff der Akzeptor, Salpetersäure der Aktor. Aus den beiden folgenden Formeln ergibt sich, daß wahrscheinlich hier der Aktor die Zwischenstufe bildet:

1) . . . . $HNO_3 + Zn = ZnO + HNO_2$.

2) . . . . $2HNO_2 + 2HJ = J_2 + 2NO + 2H_2O$.

Ähnliche solche Fälle sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Aktor (spezifisch)	Induktor	Akzeptor
HNO_3	Zn . Cd	HJ
„	„ „	Indigo
$HBrO_3$	SO_2	As_2O_3
„ . . .	Formaldehyd	„
„	Fe''	„
„	HBr	„
„	SO_2	Indigo
$KMnO_4$	Mn''	Oxalsäure
„	Ameisensäure	„
„	zahlreiche Reduktionsmittel	Indigo, Oxysäuren HCl, H_2O usw.

In dieser Klasse der Reaktionen ist ein Übergang zur Katalyse im allgemeinen nicht möglich.

II. Gekoppelte Reaktionen mit zwei spezifischen Bestandteilen.

Bei diesen Reaktionen weisen zwei der reagierenden Stoffe spezifische Eigenschaften auf, so daß sie nicht ohne weiteres durch beliebige andere Stoffe ersetzbar sind. Solche Fälle sind besonders wichtig in der Biochemie. Von Belang sind folgende beiden Möglichkeiten:

1. Der Aktor ist beliebiger Natur. Induktor und Akzeptor sind aufeinander eingestellt und bilden einen Komplex.

2. Der Induktor oder Akzeptor ist beliebiger Natur. Aktor und Akzeptor oder Aktor und Induktor sind aufeinander eingestellt.

1. Koppelung durch Komplexe (Akzeptor — Induktor).

Hierbei sind Akzeptor und Induktor spezifisch auf einander eingestellt und die Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß zwischen beiden eine komplexe Verbindung sich bildet, die durch den Aktor angreifbar ist, während einzeln der Akzeptor von dem Aktor nicht verändert wird. So nimmt *Wagner* an, daß bei der Oxydation von Chlorion durch Permanganat bei Gegenwart von Ferroion eine komplexe Ferrochlorwasserstoffsäure entsteht, die als Ganzes mit dem Aktor Permanganat reagiert.

Einige Fälle sind nachstehend angegeben:

Aktor	Induktor (spezifisch)	Akzeptor (spezifisch)
H_2CrO_4, $HMnO_4$ . .	As_2O_3	Weinsäure
„ . .	Sb_2O_3	„
„ . .	FeO	„
„ . .	As_2O_3	Andere Oxysäuren
$HMnO_4$ . .	FeO	Chlorion
O_2 . . .	„	Arsenige Säure
„	„	Oxalsäure, Oxysäuren
Cl_2	„	Weinsäure

Während der Reaktion kann keine Regeneration des Induktors erfolgen, so daß in typischen Fällen ein Übergang dieser Gruppe zur Katalyse ausgeschlossen ist.

Als letzter Fall bleibt

2. Koppelung durch Komplexe (Aktor, Induktor), bzw. (Aktor, Akzeptor).

Hierbei tritt Bildung einer komplexen Verbindung z. B. zwischen Aktor und Induktor ein, und erst diese komplexe Verbindung wirkt dann ihrerseits weiter auf den Akzeptor. Unter diese Gruppe gehören die biologisch so wichtigen Fälle der Sauerstoffaktivierung, wie sie nach

Engler, Bach und *Wild* von Bedeutung sind bei der Veratmung organischer Substanzen. Es bildet sich nach der *Engler*schen Theorie aus dem Sauerstoff und dem Induktor, der hier als autoxydabler Stoff bezeichnet wird, ein sogenanntes Peroxyd. Im Gegensatz zur Koppelung durch den Induktor (S. 503), bei der die Wirkung des Induktors auf seiner Fähigkeit beruhte, verschiedene Oxydationsstufen zu bilden, handelt es sich hier um eine Additionsverbindung zwischen Aktor (Sauerstoff) und Induktor (autoxydabler Stoff). Solche Additionsverbindungen liegen vor in den Atmungsfermenten, den Oxydasen. Folgende Fälle sind wahrscheinlich ebenso zu erklären:

Aktor	Induktor	Akzeptor
Sauerstoff . . .	Ferroion	Arsenigsäure
„ . . .	Chromion	„
„ . . .	Ceroion	Jodkalium
Chromsäure . . .	Oxalsäure	Indigo
„ . . .	Weinsäure	Jodkalium
„ . . .	Oxalsäure	Manganoion
„ . . .	Weinsäure	„

Bei diesen Reaktionen ist ein Übergang zur Katalyse möglich.

5. Das Gleichgewicht.

Im Rahmen der vorliegenden Darstellung wollen wir das chemische Gleichgewicht nur hinsichtlich seines mathematischen Gehaltes betrachten. Ein Gleichgewicht in dem hier betrachteten Sinne kann natürlich nur bei unvollständigen Reaktionen eintreten. Sonst verläuft die Reaktion, solange überhaupt noch eine Umsetzung möglich ist, also bis zum vollständigen Verbrauch einer der Komponenten. Ist die Reaktion dagegen umkehrbar, d. h. wird aus dem Reaktionsprodukt umgekehrt auch wieder das Ausgangsmaterial gebildet, so stellt sich ein sogenanntes bewegliches Gleichgewicht her. Das Charakteristische dieses beweglichen Gleichgewichtes ist, daß eben so viel Substanz den Prozeß in der einen wie in der anderen Richtung durchläuft und demgemäß scheinbar überhaupt keine Reaktion in dem Substanzgemisch stattfindet. Die mathematischen Gesetze dieses Gleichgewichtes lassen sich in sehr einfacher Weise aus den Gleichungen der Kinetik herleiten. Wir hatten dort stets Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$. Im Zustand des Gleichgewichtes muß nun diese Reaktionsgeschwindigkeit offenbar $= 0$ sein.

Verwandeln sich also z. B. in einem homogenen Gemisch m Moleküle einer Substanz in n Moleküle einer andern, so lautet die kinetische Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A - x)^m - k_2 (B - x)^n.$$

Im Falle des Gleichgewichtes also:

$$o = k_1 (A - x)^m - k_2 (B - x)^n \text{ oder}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(B - x)^n}{(A - x)^m} = \frac{c_2^{\,n}}{c_1^{\,m}},$$ wenn wir statt $A - x$ die Konzentration c_1, statt $B - x$ die Konzentration c_2 setzen.

Setzen wir noch statt $\frac{k_1}{k_2}$ die Gleichgewichtskonstante K, so erhalten wir

$$\frac{c_2^{\,n}}{c_1^{\,m}} = K.$$

In ähnlicher Weise ergibt sich das allgemeine Gesetz des Gleichgewichtes.

Beispiel.

Als Beispiel eines Gleichgewichtes wollen wir die Bildung von Essigsäureäthylester aus Essigsäure und Alkohol nach folgender Gleichung betrachten:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3CO\,OH} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{C_2H_5OH} \rightleftarrows \underset{\text{Essigester}}{CH_3CO\,OC_2H_5} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Hier hat man, wenn a die Konzentration der Essigsäure, b die des Äthylalkohols, c die des Esters und d die des Wassers ist, die Gleichung

$$\frac{a \, . \, b}{c \, . \, d} = K.$$

Experimentell hat man gefunden, daß $K = \frac{1}{4}$ ist, so daß also die Gleichung $\frac{a \, . \, b}{c \, . \, d} = \frac{1}{4}$ gilt.

Um sie zu prüfen, gehen wir aus von der Annahme, daß sich im Volumen v eines Flüssigkeitsgemisches ursprünglich 1 Mol Essigsäure befindet, m Mole Alkohol und n Mole Wasser. Im Falle des Gleichgewichts seien x Mole Essigsäure umgesetzt. Dann sind noch $1 - x$ Mole Essigsäure vorhanden. Ferner nehmen am Gleichgewicht teil $(m - x)$ Mole Alkohol, $(n + x)$ Mole Wasser und x Mole Ester. Es wird demnach $a = \frac{1 - x}{v}$, $b = \frac{m - x}{v}$; $c = \frac{x}{v}$; $d = \frac{n + x}{v}$ und weiterhin: $\frac{(1 - x)(m - x)}{x(n + x)} = \frac{1}{4}$.

Indem man für m und n verschiedene Werte einsetzt, läßt sich kontrollieren, ob die gefundenen Werte x für die umgesetzten Mengen Essigsäure mit den nach der obigen Gleichung berechneten übereinstimmen.

Wenn ursprünglich kein Wasser zugegen war, so ist $n = o$. Es wird also $\frac{(1-x)(m-x)}{x^2} = \frac{1}{4}$ oder, indem wir nach x auflösen:

$$x = \frac{2}{3}(m + 1 - \sqrt{m^2 - m + 1}).$$

Die folgende, von *Berthelot* und *Péan de St. Gilles* stammende Tabelle zeigt, daß die beobachteten und die berechneten Werte für x vorzüglich übereinstimmen:

m	x beobachtet	x berechnet
0·05	0·05	0·049
0·18	0·171	0·171
0·33	0·293	0·311
0·50	0·414	0·423
1·00	0·667	0·667
2·00	0·858	0·845
8·00	0·966	0·945

Das Gleichgewicht wurde festgestellt durch Titration der noch vorhandenen Essigsäure. Je mehr Alkohol zugegen ist, um so vollständiger wird die vorhandene Essigsäure in Ester übergeführt, eine Tatsache, die auch unmittelbar aus der Gleichgewichtsformel $\frac{a . b}{c . d} = K$ folgt.

Wenn nämlich b größer wird bei konstantem a, so muß ebenfalls der Nenner c.d größer werden, mit anderen Worten, die Konzentration des Esters erhöht sich.

Umgekehrt folgt auch, daß durch Zusatz von Ester oder Wasser das Gleichgewicht unter Neubildung von Alkohol und Essigsäure verschoben wird.

Ähnliche Beziehungen lassen sich bei allen Gleichgewichten im homogenen System nachweisen.

Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck.

Wir wollen hier nur noch sehen, von welchem Einfluß der auf dem Reaktionsgemisch ruhende Druck auf das Gleichgewicht ist. Es handle sich um ein Gasgemisch, bei dem also innerhalb der Gültigkeitsgrenzen des *Boyle-Mariotte*schen Gesetzes die Konzentration proportional dem Druck ist. Dann wird

$$\frac{p_2^n}{p_1^m} = k.$$

Die Lage des Gleichgewichtes wird bestimmt durch das Verhältnis der Konzentrationen zu einander, also durch $\frac{C_2}{C_1} = \frac{p_2}{p_1}$.

Wir wollen nun sehen, wie sich $\frac{p_2}{p_1}$ ändert bei Änderung von p_1, mit anderen Worten, wir berechnen den Differentialquotienten $\frac{d\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{dp_1}$. Es ist

$\frac{p_2^n}{p_1^m} = k$. Also $p_2 = kp_1^{\frac{m}{n}}$ und $\frac{p_2}{p_1} = kp_1^{\frac{m}{n}-1}$. Jetzt wird $\frac{d\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{dp_1} =$

$$k\frac{dp_1^{\frac{m}{n}-1}}{dp_1} = k\cdot\left(\frac{m}{n}-1\right)p_1^{\frac{m}{n}-2}.$$

Aus der Gleichung ergibt sich folgendes:

1. Ist $m = n$, ist also die Molekülzahl des Ausgangsproduktes gleich der Molekülzahl des Endproduktes, so wird $\frac{m}{n} - 1 = 0$ und folglich $\frac{d\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{dp_1} = 0$ und $\frac{p_2}{p_1} =$ konst., d. h. das Gleichgewicht ist unabhängig vom Druck, wenn die Molekülzahl durch die Reaktion nicht geändert wird.

2. Ist m größer als n, so wird $\frac{m}{n} - 1 > 0$ und $\frac{d\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{dp_1} > 0$. Dies bedeutet, daß bei wachsendem Druck $\frac{p_2}{p_1}$ größer wird, sich also das Gleichgewicht nach der Seite von p_2 verschiebt, der Seite mit geringerer Molekelzahl und demnach kleinerem Volumen.

3. Ist m kleiner als n, so wird $\frac{m}{n} - 1 < 0$ und $\frac{d\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{dp_1} < 0$. Es wird also bei wachsendem Druck $\frac{p_2}{p_1}$ kleiner und infolgedessen wird sich das Gleichgewicht nach der Seite von p_1 verschieben, also wieder nach der Seite mit geringerer Molekelzahl und kleinerem Volumen.

Man sieht, daß sich alle Gesetze des Gleichgewichtes auf sehr einfache Art aus den Gesetzen der Kinetik folgern lassen.

6. Die Abhängigkeit des Gleichgewichtes und der Geschwindigkeit von der Temperatur.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in erster Linie eine Funktion der Temperatur und mit ihr auch die Gleichgewichtskonstante, die ja den

Quotienten zweier Geschwindigkeitskonstanten darstellt. Selbstverständlich wird hierdurch auch die Lage des chemischen Gleichgewichtes bestimmt.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und des Gleichgewichtes von der Temperatur wurde auch aus den Gesetzen der Thermodynamik abgeleitet. Diese enthält 2 Hauptsätze, auf die hier im Interesse der Verständlichkeit in aller Kürze eingegangen werden soll.

Der 1. Hauptsatz lehrt uns die Unzerstörbarkeit der Energie. Es erfahre ein chemisches System eine Änderung, wobei wir die Änderung der Gesamtenergie mit U bezeichnen wollen. Das System leistet dabei eine bestimmte Arbeit A, nimmt aber dafür eine bestimmte Wärmemenge Q auf. Es ergibt sich hieraus die Gleichung:

$$U = A - Q \qquad 1)$$

A wird auch als die „freie" (d. h. frei verwandelbare) Energie, Q dagegen als die „gebundene" Energie bezeichnet. Erstere können wir in andere Energiearten, wie kinetische, elektrische Energie, frei überführen, letztere hingegen nicht, über diesen Anteil haben wir keine Macht.

Der 2. Hauptsatz gibt uns darüber Rechenschaft, welcher Bruchteil einer bestimmten Wärmemenge sich in Arbeitsenergie umwandeln läßt. Jede Energieart läßt sich nämlich leicht in Wärme unbeschränkt überführen, dagegen sind wir nicht in der Lage, eine ähnlich unbeschränkte Umwandlung mit der Wärme vorzunehmen. Wir können von einer gegebenen Wärmequantität nur einen bestimmten Bruchteil in freie Arbeitsenergie umsetzen und bezeichnen denselben als maximale Arbeit. Erfinden wir ein System, welches derartig arbeitet, daß eine Wärmemenge Q von der abs. Temperatur T + dT auf T heruntersinkt, so ist die maximale Arbeit, die das System bei dieser Gelegenheit leistet,

$$dA = Q\,dT/T \qquad 2)$$

Um dieses System zu veranschaulichen, nehmen wir einen Zylinder mit einem Stempel und bringen in denselben eine bei der Temperatur T + dT verdampfbare Flüssigkeit. Wir tauchen nunmehr den Zylinder in ein großes Reservoir von der Temperatur T + dT ein, sorgen zunächst dafür, daß der ganze Zylinder samt Inhalt auf diese Temperatur gebracht werde und lassen sodann die Flüssigkeit verdampfen. Wenn eine Flüssigkeit verdampft, so wird von außen die Verdampfungswärme aufgenommen, indes der Dampf eine bestimmte Arbeit zu leisten vermag (I. Hauptsatz). Infolgedessen wird der auf dem Stempel lastende Druck überwunden und das Volumen des Dampfes vergrößert. Wir bezeichnen die aufgenommene Wärmemenge mit **Q**, die geleistete Arbeit mit **dA**. Da der Zylinder sich in einem großen Reservoir befand, so hat sich das System nicht abgekühlt, da ein Ausgleich sofort ermöglicht werden konnte (isothermer Vorgang!).

Nun lassen wir den Dampf sich wieder kondensieren, indem wir den Zylinder vorher in ein ähnliches Reservoir von der Temperatur **T** bringen. Hierbei gibt das System die Wärmemenge **Q** wieder ab.

Der Endeffekt besteht somit darin, daß die Wärmemenge Q von der Temperatur T + dT auf T gesunken ist und daß hierbei die maximale Arbeit

$$dA = Q\,dT/T$$

geleistet wurde.

Fassen wir die beiden Hauptsätze zusammen, so gelangen wir zum Ausdruck:

$$A - U = T\,dA/dT \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

oder in Worten: der Überschuß der maximalen Arbeit eines isotherm verlaufenden Vorganges über die Abnahme der Gesamtenergie (A — U) ist gleich dem Produkte aus der abs. Temperatur, bei welchem sich der Vorgang abspielt (T) und dem Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit (dA/dT).

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß die Größen U, ferner A und Q Energieänderungen vorstellen und nicht etwa absolute Werte. Die von selbst verlaufenden Naturvorgänge, also auch die chemischen Reaktionen, sind stets mit einem Abfall an freier Energie verbunden; das System wird ärmer im Inhalte an frei umwandelbarer Energie. Lassen wir das System keinerlei äußere Arbeit leisten, so wird auch die freie Energie in Wärme umgewandelt, und wir können durch die kalorimetrische Messung dieser Wärmemenge die Änderung der Gesamtenergie (U) des Systems ermitteln. Nun war man ehemals mit *D. Berthelot* der Ansicht, daß von allen möglichen chemischen Vorgängen stets jener eintreten wird, welcher mit der größten Wärmetönung, somit kalorimetrischer Wärme, verbunden ist. Dieser Satz kann höchstens als eine in der Praxis meistens zutreffende Regel, nicht aber als Grundsatz gelten, da bei dieser Auswahl nach thermodynamischen Gesetzen ausschließlich der größte Abfall an freier Energie in Frage kommt.

Andrerseits gestattet uns eine Beziehung der Thermodynamik zum Massenwirkungsgesetze die maximale Arbeit A bei der abs. Temperatur T aus der Gleichgewichtskonstante K rechnerisch zu ermitteln. Der mathematische Ausdruck dieser Beziehung ist

$$A = RT \ln K \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

worin R die Gaskonstante darstellt.

Es ergibt sich nämlich folgendes:

Um die maximale Arbeit bei einem isotherm verlaufenden chemischen Prozeß zu berechnen, müssen wir ihn reversibel leiten, d. h. so, daß er in jeder seiner Phasen umkehrbar ist. Denn nur unter dieser Bedingung ist der 2. Wärmesatz auf die Vorgänge bei der Reaktion anwendbar. Wird aber die Reaktion reversibel geleitet, so läßt sich nach *van 't Hoff* ein Schema ersinnen, das in übersichtlicher Weise eine Berechnung der maximalen Arbeit gestattet und dabei die oben erwähnte Beziehung zwischen der Thermodynamik und dem Gesetz der Massenwirkung liefert.

Wir betrachten die Reaktion:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Und zwar denken wir uns ein Reaktionsgemisch gegeben, in welchem Wasserstoff in der Konzentration c_1, Sauerstoff in der Konzentration c_2, Wasser in der Konzentration c_3 gegeben ist. Gleichzeitig seien außerhalb dieses Gemisches die drei reagierenden Stoffe in den Konzentrationen C_1, C_2 und C_3 vorhanden.

Wenn wir jetzt 2 Moleküle Wasserstoff und 1 Molekül Sauerstoff isotherm und reversibel in das Reaktionsgemisch hineinbefördern, dort sich umsetzen lassen im Sinne der obigen Gleichung und die gebildeten 2 Moleküle Wasser isotherm und reversibel aus dem Gemisch wieder herausbefördern, so ist offenbar im Reaktionsgemisch keine Änderung der Konzentrationsverhältnisse eingetreten. Durch die isotherme und reversible Leitung der Vorgänge sind wir aber imstande, die maximale Arbeit, die bei der ganzen Reaktion zu gewinnen ist, zu berechnen.

Bei der Überführung von 1 Molekül Wasserstoff aus dem Raum mit der Konzentration C_1 in den Raum mit der Konzentration c_1 ist nämlich die maximale Arbeit folgende:

Im Raum 1 sei das Volum eines Moleküls H_2 gleich v_1; der Druck p_1.

Im Raum 2 die entsprechenden Werte v_2 und p_2, wobei $v_1 p_1 = v_2 p_2$ nach dem *Boyle-Mariotte*schen Gesetz.

Entzieht man dem Raum 1 ein Mol. H_2, so gewinnt man die Arbeit $p_1 v_1$. Jetzt muß dieses Mol. H_2 vom Druck p_1 und Volumen v_1 auf den Druck p_2 und Volumen v_2 gebracht werden, wobei man die maximale Arbeit $RT \ln \frac{v_2}{v_1}$ gewinnt.

Da die Konzentrationen C_1 und c_1 umgekehrt proportional den Volumina v_1 und v_2 sind, so wird:

$$RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{C_1}{c_1}.$$

Schließlich muß noch das Mol. H_2 unter dem konstanten Druck p_2 dem Reaktionsgemisch zugefügt werden, wozu die Arbeit $p_2 v_2$ nötig ist. Die gewonnene Arbeit ist also gleich

$$p_1 v_1 + RT \ln \frac{C_1}{c_1} - p_2 v_2 = RT \ln \frac{C_1}{c_1}.$$

Bei 2 Mol. H_2 beträgt die Arbeit natürlich

$$2RT \ln \frac{C_1}{c_1}.$$

Ebenso ergibt sich für 1 Mol. O_2 die Arbeit:

$RT \ln \frac{C_2}{c_2}$; und, um 2 Mol. H_2O aus dem Gemisch zu entfernen:

$$-2RT \ln \frac{C_3}{c_3}.$$

Die gesamte Arbeit A beträgt also:

$$A = 2RT\ln\frac{C_1}{c_1} + RT\ln\frac{C_2}{c_2} - 2RT\ln\frac{C_3}{c_3} = RT\ln\frac{C_1^2 \cdot C_2}{C_3^2} + RT\ln\frac{c_3^2}{c_1^2 \cdot c_2}.$$

Da die maximale Arbeit unabhängig von der Natur des Reaktionsgemisches ist, da dieses den Umsatz ja nur als Zwischenkörper vermittelt, so muß $\frac{c_3^2}{c_1^2 \cdot c_2}$ eine Konstante sein, d. h. $\frac{c_3^2}{c_1^2 \cdot c_2} = K$.

Dies ist aber das Gesetz der Massenwirkung.

Wenn wir jetzt noch die Konzentrationen außerhalb des Reaktionsgemisches C_1, C_2 und $C_3 = 1$ setzen, so fällt der erste Ausdruck fort und es wird:

$$A = RT\ln\frac{c_3^2}{c_1^2 \cdot c_2} = RT\ln K.$$

Es werde nun ein chemischer Vorgang angenommen, der ohne Leistung äußerer Arbeit verläuft, bei welchem somit die ganze Änderung der Gesamtenergie U mit der Wärmetönung identisch ist.

Differenziert man die Gleichung 4 nach der Temperatur, so gelangt man zur Gleichung

$$dA/dT = R\ln K + RT\,d\ln K/dT.$$

Die Gleichung 3 aber erlangt die Form

$$RT\ln K - U = RT\ln K + RT^2 d\ln K/dT$$

und

$$U = -RT^2 d\ln K/dT, \text{ oder } d\ln K/dT = -U/RT^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

Wenn also die Wärmetönung einer Reaktion bekannt ist, so läßt es sich ohne weiteres berechnen, nach welcher Richtung sich das Gleichgewicht mit der Änderung der Temperatur verschieben wird. Der Entdecker dieses Gesetzes (Formel 5) ist *van 't Hoff*.

Für die Anwendungen integrieren wir die Gleichung 5):

$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{U}{RT^2}$. Es wird:

$\ln K = -\int\frac{U}{RT^2}dT = \frac{U}{RT} + B$, wo B die Integrationskonstante bedeutet.

Hierbei ist allerdings Bedingung, daß q unabhängig von T ist, was innerhalb nicht zu großer Temperaturintervalle in erster Annäherung zutrifft.

Ist für die Temperatur T_1 $K = K_1$ und für T_2 $K = K_2$, so erhält man schließlich die Gleichung:

$$6) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Mittels dieser wichtigen Gleichung ist es möglich, aus der Kenntnis von K bei zwei verschiedenen Temperaturen die Wärmetönung einer Reak-

tion zu messen und umgekehrt, bei bekannter Wärmetönung die Änderung der Gleichgewichtskonstante K mit der Temperatur.

Für beides wollen wir einige praktische Beispiele betrachten.

Die Verdampfung von Wasser.

Ein sehr einfacher Fall zur Berechnung von q aus der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich bei der Verdampfung von Wasser[1]:

Hier ist $K = c$ gleich der Konzentration des gesättigten Dampfes. Da nun für den gesättigten Dampf die Gleichung gilt: $pv = \frac{p}{c} = RT$, so wird:

$K = \frac{p}{RT}$. Dies eingesetzt in Gleichung 1) ergibt:

$$\ln \frac{p_2}{RT_2} - \ln \frac{p_1}{RT_1} = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \text{ oder:}$$

$$\ln \frac{p_2}{T_2} - \ln \frac{p_1}{T_1} = -\frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Man kann also aus den Dampfdruckwerten bei zwei verschiedenen Temperaturen die Verdampfungswärme U berechnen.

Nach *Regnault* ist bei 273° absoluter Temperatur $p_1 = 4{\cdot}54$ *mm*. Bei 284·54° $p_2 = 10{\cdot}02$ *mm*. Daraus berechnet sich:

$$\ln \frac{p_2}{T_2} = -3{\cdot}3462; \ \ln \frac{p_1}{T_1} = -4{\cdot}0965.$$

$$\ln \frac{p_2}{T_2} - \ln \frac{p_1}{T_1} = +0{\cdot}7503. \text{ Ferner: } \frac{1}{273} - \frac{1}{284{\cdot}54} = 0{\cdot}0001485.$$

$$\text{Also wird } U = -\frac{0{\cdot}7503 \,.\, 1{\cdot}99}{0{\cdot}0001485} = -10054.$$

Also $U = -10054$ Kalorien. Experimentell gefunden wurde als molekulare Verdampfungswärme bei 5·77° —10854 Kalorien. Dies ist aber die Verdampfungswärme plus der geleisteten äußeren Arbeit, während der obige berechnete Wert die Verdampfungswärme ohne diese Arbeit darstellt. Es muß also zu 10054 noch der Betrag dieser Arbeit hinzugezählt werden. Diese Arbeit ist gleich $p.v = R.T = 2.T$ oder, da $T = 5{\cdot}77 + 273$, so wird $2T = 558$ Kalorien.

Demnach erhält man $-(10054 + 558) = -10612$ statt des experimentellen Wertes: —10854.

Die Lösungswärme eines festen Stoffes.

Genau in der gleichen Weise läßt sich die Lösungswärme eines festen Stoffes berechnen, wenn man die Konzentrationen der gesättigten

[1]) Vergl. *Nernst,* Theor. Chem., S. 599, 3. Aufl.

Lösungen bei zwei verschiedenen Temperaturen kennt. Auch hier ist wieder wie bei der Verdampfung $K = c$ und deshalb

$$\ln c_2 - \ln c_1 = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Als Beispiel wählen wir die Auflösung von Bernsteinsäure in Wasser.

Es ist bei $T_1 = 273^0$ $c_1 = 2{\cdot}88$ (Gewichtsprozente).

Bei $T_2 = 281{\cdot}5^0$ $c_2 = 4{\cdot}22$.

Also ergibt sich $U = -6900$.

Dies ist die Lösungswärme, d. h. die bei der Auflösung von 1 Mol Bernsteinsäure in Wasser absorbierte Wärmemenge.

Experimentell hat *Berthelot* -6700 gefunden.

Die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur in Beziehung zur Wärmetönung der Reaktion.

Schließlich betrachten wir noch das Umgekehrte, daß aus den Wärmetönungen Schlüsse auf die Änderung des Gleichgewichtes mit der Temperatur gemacht werden:

Diese Umkehrung ist von besonderer Bedeutung in der Biochemie, und zwar vor allem in der Biochemie der fermentativen Prozesse. Aus der Gleichung

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{U}{RT^2}$$

läßt sich nämlich schließen, daß ein Gleichgewichtszustand sich nur wenig mit der Temperatur ändern wird, wenn die Wärmetönung der Reaktion gering ist. Falls die Wärmetönung gleich Null ist, so wird das Gleichgewicht von der Temperatur sogar unabhängig sein.

Diese Folgerungen sind unmittelbar von Bedeutung bei den hydrolytischen Prozessen, die durch Fermente bewirkt werden, z. B. bei der Hydrolyse von Eiweißkörpern, von Kohlehydraten oder von Fetten. Untersuchungen *Tangls* und seiner Mitarbeiter sowie auch anderer Forscher haben ergeben, daß diese Vorgänge mit sehr geringer Wärmetönung verlaufen. So z. B. bei der Hydrolyse von Äthylbutyrat:

$$\underset{\text{Äthylbutyrat}}{CH_3(CH_2)_2C^{O}_{O\,C_2H_5}} \rightleftarrows \underset{\text{Buttersäure}}{CH_3(CH_2)_2C^{O}_{OH}} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH.}$$

Es ist:

Die Verbrennungswärme von Äthylbutyrat = 851·3 cal.
Die Verbrennungswärme von Äthylalkohol = 325·7 „
Die Verbrennungswärme von Buttersäure = 524·4 „

Die Verbrennungswärme von Äthylalkohol + Buttersäure = 850·1.

Differenz: 851·3
− 850·1

1·2 cal.

Daraus folgt nach dem oben abgeleiteten thermodynamischen Gesetz, daß das Gleichgewicht

$$CH_3(CH_2)_2C^{O}_{OC_2H_5} \rightleftarrows CH_3(CH_2)_3C^{O}_{OH} + C_2H_5OH$$

fast unabhängig von der Temperatur ist, eine Folgerung, deren Bedeutung für die Chemie der Zelle ohneweiters ersichtlich ist, da hierdurch die Konstanz des „Zellmilieus“ und seine Unabhängigkeit von Einflüssen der Temperatur in hohem Maße gesichert ist.

Es folgt weiter aus obiger Gleichung, daß mit steigender Temperatur eine Reaktion ihr Gleichgewicht so verschiebt, daß durch den Reaktionsprozeß Wärme absorbiert wird. Ist also z. B. ein Vorgang beim Übergang von der linken zur rechten Seite mit Wärmeentwicklung verknüpft, U also positiv, so wird $\frac{d \ln K}{dT}$ negativ, d. h. $K = \frac{C}{c}$ wird kleiner mit steigender Temperatur, wo C das Konzentrationsprodukt der Stoffe der rechten Seite, c das der linken Seite im Sinne des Massenwirkungsgesetzes ist. Es wird also auch C kleiner resp. c größer, d. h. die Reaktion verläuft von rechts nach links, und es wird Wärme absorbiert.

In erweiterter, auch auf die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck ausgedehnter Form führt diese Regel zum Prinzip von *Le Chatelier*. Es besagt: Daß die Änderung eines der Faktoren des Gleichgewichtes eine Umwandlung in der Richtung erzeugt, daß der betreffende Faktor eine Umwandlung im entgegengesetzten Sinne erfährt, als er ursprünglich erleidet.

Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur.

Abgesehen von der Änderung der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur ist auch die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion mit der Temperatur von großem Interesse. Wir gehen wieder aus von der Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{U}{RT^2}.$$

Es ist nun die Gleichgewichtskonstante K gleich dem Quotienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten der betrachteten Reaktion

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Also wird:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = -\frac{U}{RT^2}.$$

Man kann jetzt diese Gleichung in zwei allgemeiner gültige Gleichungen zerlegen, nämlich in:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A}{T^2} + B \text{ und}$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A'}{T^2} + B.$$

Hier ist A und A' konstant und $A - A' = \frac{U}{R}$.

B ist eine beliebige Funktion der Temperatur. *Van 't Hoff* hat nun bewiesen, daß man häufig $B = 0$ setzen kann. Es wird dann

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A}{T^2}.$$

Oder integriert

$$\ln k_1 = \int \frac{A\,dT}{T^2} + C = C - \frac{A}{T} \quad \ldots \quad 1$$

Hieraus folgt weiter:

$$\ln k_1 - \ln k_0 = -A \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right] \quad \ldots \quad 2$$

oder

$$k_1 = k_0 \,.\, e^{\frac{A(T_1 - T_2)}{T_1 T_2}}$$

Kennt man also die beiden Konstanten C und A, so ist man imstande, allgemein k als Funktion der Temperatur zu berechnen. Aus zwei Werten der Geschwindigkeitskonstante k bei zwei verschiedenen Temperaturen läßt sich aber A und C berechnen, und damit ist dann k für alle Temperaturen gegeben. Wir betrachten als Beispiel die von *Warder*[1]) untersuchte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur bei der Verseifung von Äthylazetat durch Natronlauge.[2])

Bei 7·2° beträgt k_1 1·92, bei 34·0° dagegen 10·92.

Es ergibt sich also durch Einsetzen in (Gleichung 1):

$$\ln 1{\cdot}92 = C - \frac{A}{273 + 7{\cdot}2} = C - \frac{A}{280{\cdot}2} \quad \ldots \quad 1)$$

$$\ln 10{\cdot}92 = C - \frac{A}{273 + 34} = C - \frac{A}{307} \quad \ldots \quad 2)$$

Es wird weiterhin durch Subtraktion:

$$\ln 10{\cdot}92 - \ln 1{\cdot}92 = \frac{A}{280{\cdot}2} - \frac{A}{307}$$

[1]) Vergl. *Cohen* l. c. S. 36, sowie *Warder*, Ber. 14, 1365 (1881).

[2]) Vergl. *Arrhenius*, Zeitschr. f. phys. Chem. 4

oder

$$2{\cdot}3025 (\log 10{\cdot}92 - \log 1{\cdot}92) = \frac{26{\cdot}8}{280{\cdot}2 \times 307} A.$$

Hieraus folgt:

$$2{\cdot}3025 \times 0{\cdot}75492 = \frac{26{\cdot}8}{86021} A \text{ und schließlich:}$$

$$A = 5579.$$

Um noch C zu berechnen, setzen wir A in Gleichung 2 ein. Wir erhalten:

$$\ln 10{\cdot}92 = C - \frac{5579}{307} \text{ oder}$$

$$C = 18{\cdot}17 + 2{\cdot}392 = 20{\cdot}562.$$

Die allgemeine Gleichung für die Abhängigkeit von k von der Temperatur lautet also:

$$\ln k = 20{\cdot}562 - \frac{5579}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Es wurde von *Warder* der Wert von k für eine Reihe verschiedener Temperaturen berechnet. Nachstehende Tabelle gibt die gefundenen sowie die nach Formel 3) berechneten Werte. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung sehr gut.

Temperatur	k (beobachtet)	k (berechnet)
3·6°	1·42	1·48
5·5°	1·68	1·70
11·0°	2·56	2·51
12·7°	2·87	2·82
19·3°	4·57	4·38
20·9°	4·99	4·86
23·6°	6·01	5·78
27·0°	7·24	7·16
28·4°	8·03	7·81
30·4°	8·88	8·82
32·9°	9·87	10·24
35·0°	11·69	11·60
37·7°	13·41	13·59

Als weiteres Beispiel sei die Inversion von Rohrzucker angeführt. Vergl. *Spohr,* Zeitschr. f. phys. Chem. 2. 195 (1888). Konstante der Formel:

$$k_{t_1} = k_{t_0} \cdot e^{\frac{A(T_1 - T_0)}{T_0 T_1}}.$$

$t_0 = 25°$. $k_{t_0} = 9{\cdot}67$. $A = 12820$.

t (Temperatur)	k (beobachtet)	k (berechnet)
25°	9·67	(9·67)
40°	73·40	[illegible]
45°	139	144
50°	268	(268)
55°	491	491

Außer der oben angegebenen Formel

$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}$ sind noch zahlreiche andere in Vorschlag gebracht worden. Die wichtigsten bisher vorgeschlagenen lassen sich zusammenfassen in die Formel

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C.$$

Aus dieser gehen alle anderen hervor, indem entweder B oder C oder bei der *Arrhenius*schen Formel B und C gleich Null gesetzt werden.

Von Bedeutung ist schließlich noch der *van 't Hoff*sche Befund, daß die Reaktionskonstanten bei einer Erhöhung der Temperatur um 10° um das 2—3fache sich erhöhen. Also

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \text{ bis } 3.$$

Das *Nernst*sche Theorem.

Ein Problem, das seit langem die Chemiker beschäftigt, ist die Berechnung der chemischen Affinität. *Berthelot* nahm früher an, daß die Wärmetönung einer Reaktion ein Maß für die chemische Affinität sei, aber diese Auffassung ist nicht haltbar. Vielmehr muß man als Maß der Affinität die maximale Arbeit oder die freie Energie nehmen.

Wir hatten oben die Gleichung $A - U = T\frac{dA}{dT}$ als den zusammenfassenden Ausdruck der beiden ersten Wärmesätze gefunden. Hier ist A die maximale Arbeit und U die entwickelte Wärme. Das Problem ist jetzt, A aus dieser Differentialgleichung zu berechnen.

Dazu muß vor allem U als Funktion der Temperatur gegeben sein. Man setzt:

$$1) \qquad U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \ldots$$

Hier ist U_0 die Wärmeentwicklung der Reaktion beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. α, β und γ sind Konstante.

Setzen wir den Wert von U in die Gleichung 1) ein, so erhalten wir

$$A - (U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3) = T\frac{dA}{dT}$$

Durch Integration dieser Differentialgleichung erhält man

$$2)\qquad A = U_0 + aT - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 + \ldots$$

Hier sind alle Werte bekannt, nämlich U_0, α, β, γ aus der Gleichung für U. Nur a, das eine Integrationskonstante darstellt, ist unbekannt und läßt sich auf Grund der beiden ersten Wärmesätze nicht berechnen. Hier setzt das neue *Nernst*sche Theorem ein.

Fig. 192.

Dies Theorem besagt, daß

$$\lim \frac{dU}{dT} = \lim \frac{dA}{dT} \text{ (für } T = 0).$$

In Worten bedeutet dies, daß beim absoluten Nullpunkt die Kurven für die Wärmetönung U und für die Affinität A nicht nur sich treffen, sondern sich auch asymptotisch berühren. Es wird also aus der Schar der für A möglichen Kurven, die U im absoluten Nullpunkt treffen, jene eine A' durch das Theorem ausgewählt, die U asymptotisch berührt (vergl. Fig. 192).

Algebraisch gesprochen ist dadurch die Integrationskonstante a bestimmt.

Es folgt nämlich aus Gleichung 1):

$$\frac{dU}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \ldots$$

Aus Gleichung 2):

$$\frac{dA}{dT} = a - \alpha \ln T - \alpha - 2\beta T - \frac{3\gamma}{2} T^2 - \ldots$$

Setzt man jetzt $T = 0$ und $\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT}$, so folgt, daß sowohl a wie $\alpha = 0$ werden müssen.

Also wird:

$$A = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - \ldots$$

d. h. die Affinität A ist aus den thermischen Daten U_0, β und γ zu berechnen.

Die nähere Ausführung dieses wichtigen Theorems würde uns hier zu weit führen.

II. Reaktionen in heterogenen Systemen.

(Bearbeitet von **A. Fodor.**)

Zum Unterschied von den bis jetzt behandelten homogenen haben wir in den heterogenen Systemen mehrere Phasen nebeneinander. Je nachdem, ob die Verteilung der einen Phase in einer zweiten mehr oder weniger fein ist, haben wir bereits makroskopisch erkennbare, sogenannte makroheterogene oder grobdisperse, bezw. meist nur unter Anwendung besonderer (optischer) Hilfsmitteln von den homogenen Systemen unterscheidbare mikroheterogene oder feindisperse Systeme vor uns. Diese letztgenannten kennzeichnen sich durch feinste Verteilung eines Stoffes in einem zweiten. Zu ihnen gehören die sogenannten kolloiden Lösungen. Das wesentliche Merkmal dieser Systeme ist die außerordentlich große Oberfläche der einen, sogen. dispersen Phase, so daß in Systemen dieser Art die Oberflächenenergie in den Vordergrund tritt. Bevor wir also zu den chemischen Vorgängen in heterogenen Systemen übergehen, müssen wir auf die Gesetze der Kapillarkräfte (Oberflächenkräfte) eingehen.

1. Oberflächenenergie und Oberflächenspannung. Die Adsorption.

Wie sich jede Energieform als das Produkt eines Intensitäts- und eines Kapazitätsfaktors darstellen läßt, so können wir auch die

$$\text{Oberflächenenergie} = \text{Oberflächenspannung} \times \text{Oberfläche} = \sigma \cdot \omega$$

setzen, so daß die

$$\text{Oberflächenspannung} = \frac{\text{O.-energie}}{\text{Oberfläche}}$$

ist, d. h. die pro Oberflächeneinheit gerechnete Oberflächenenergie, somit $= \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$. Diese Oberflächenspannung gelangt erst dann in herrschende Stellung, wenn die Oberflächenentwicklung im Vergleich zum Volumen sehr bedeutend ist. So haben Flüssigkeiten oder wässerige Lösungen eine sehr geringe Oberflächenspannung (etwa $100 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$), wogegen dispergierte Stoffe, z. B. die dispersen Phasen der kolloiden Lösungen, bedeutende Oberflächenspannungen. Gemeint ist hier selbstverständlich diejenige Grenzfläche, welche zwischen der verteilten Substanz (gelöster Substanz) und dem Dispersionsmittel (Lösungsmittel) zustande kommt.

Aber schon in einer gewöhnlichen Lösung werden sich Oberflächenkräfte geltend machen und im allgemeinen wird die Konzentration der Lösung an der Oberfläche (gegenüber dem an die Flüssigkeit grenzenden Gasraum) verschieden sein von jener im Innern der Flüssigkeit. Man nennt diese Erscheinung Adsorption; sie kann positiv oder negativ sein.

je nachdem ob sich der gelöste Stoff in der Oberflächenschichte anreichert oder ob umgekehrt die Konzentration in der Lösung auf Kosten der Oberfläche größer wird.

In der Herleitung des Gesetzes der Adsorption halten wir uns an die von *H. Freundlich*[1]) wiedergegebene *Milner*sche Methode, die von thermodynamischen Grundlagen ausgeht.

Ist **c** die Konzentration einer Lösung, deren Gasraum bloß den Dampf des betreffenden Lösungsmittels enthalte, **p** ihr osmotischer Druck, ω die Oberflächengröße und σ die Oberflächenspannung, so gilt zufolge eines thermodynamischen Kreisprozesses die Gleichung

$$\frac{\partial \sigma}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial \omega} \quad \dots \dots \dots \quad 1)$$

In Worten ausgedrückt: die Änderung der Oberflächenspannung mit dem Volum (d. h. auch mit der Konzentration) = der Änderung des osmotischen Drucks mit der Oberfläche. Letzteres kann aber nur dann eintreten, wenn die Konzentration in der Lösung von der Oberfläche abhängt. Hieraus folgt, daß die Konzentration an der Oberfläche größer oder geringer sein muß als in der Lösung. Wir wollen die Konzentration **c** als Funktion von v sowohl als auch von ω darstellen.

Sind **n** Mole gelöst, so ist offenbar $c = \frac{n}{v}$. Dies gilt nicht mehr, wenn wir die Oberflächenerscheinungen in Betracht ziehen. Vielmehr wird die Konzentration in der Lösung

$$c = \frac{n - u\,\omega}{v} \quad \dots \dots \dots \quad 2)$$

sein müssen, wo u positiv oder negativ sein kann und den Überschuß (bzw. das Minus) an pro Oberflächeneinheit an der Oberfläche angereicherten (bzw. fehlenden) Stoffes bedeutet. Aus 1) geht hervor:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial v} = \frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial v} = -\frac{\partial p}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial \omega}.$$

Aus 2): $\frac{\partial c}{\partial \omega} = \frac{u}{v}$ und $\frac{\partial c}{\partial \omega} = -\frac{n - u\omega}{v^2}$.

Folglich ist

$$c \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c} = -u \cdot \frac{\partial p}{\partial c},$$

und da nach dem Gesetz von *van 't Hoff* $\frac{\partial p}{\partial c} = RT$ ist, erhalten wir für

$$u = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c} \quad \dots \dots \dots \quad 3)$$

---

[1]) *H. Freundlich,* Kapillarchemie, Leipzig 1909.

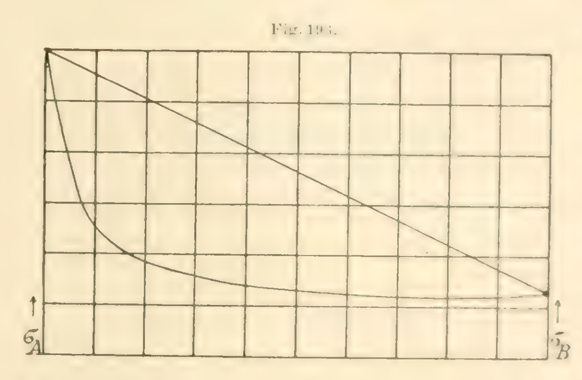
Wenn somit die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration zunimmt $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} = \text{positiv}\right)$, dann ist u negativ, d. h. es reichert sich der gelöste Stoff im Innern der Flüssigkeit an (negative Adsorption). Ist hingegen $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ negativ, sinkt die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration, so wird u positiv: es reichert sich der gelöste Körper an der Oberfläche an (positive Adsorption).

Anders ausgedrückt lautet dieser Satz wie folgt: Ein gelöster Stoff wird adsorbiert, d. h. an der Oberfläche angereichert, wenn er die Oberflächenspannung der Lösung erniedrigt. Andernfalls ist die Adsorption negativ (Theorem von *Gibbs*).

Wählt man die Konzentration c als Abszisse, die experimentell ermittelte Oberflächenspannung σ dagegen als Ordinate, so erhalten wir die sogen. Oberflächenspannungskonzentrationskurven (σ-c-Kurven), welche die empirisch gefundene Abhängigkeit der σ-Werte von c bequem veranschaulichen.

Die häufigste Form einer solchen σ-c-Kurve ist folgende:

Fig. 193.



σ_A ist die Oberflächenspannung des einen Stoffes und σ_B des zweiten, wobei $\sigma_A > \sigma_B$. Wie man sieht, verlauft die Kurve unter der Verbindungslinie $\sigma_A - \sigma_B$ und strebt außerdem einem Minimum zu. Wie gesagt, ist dies nur der häufigste Fall, der beispielsweise giltig ist für: Wasser-Fettsäuren, Wasser-Alkohole, Äther-Schwefelkohlenstoff usw. usw. Bemerkenswert ist der steile Abfall auf der Seite des Stoffes mit dem größeren σ und das gelinde Emporsteigen, wenn man vom Stoff mit dem kleineren σ ausgeht.

Bezeichnen wir mit σ_M die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels und mit σ_L jene der Lösung, so ergibt sich folgende empirische Beziehung, die in weitem Bereich der σ-c-Kurven Gültigkeit besitzt:

$$(\sigma_M - \sigma_L) = s \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

Zu dieser Formel sind s und $\frac{1}{n}$ Konstanten. Diese Funktion von c besitzt eine parabolische Form. Es sei z. B. n = 2, so erhalten wir $\sigma_M - \sigma_L = s\sqrt{c}$, oder $(\sigma_M - \sigma_L)^2 = s \cdot c$. Siehe S. 284 die Parabelformel $y^2 =$

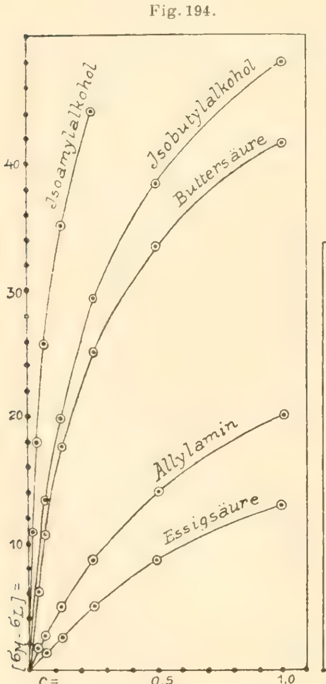
$2px.)$ Es ist hingegen weitaus bequemer, wenn man statt diesen Größen ihre Logarithmen in ein Koordinatensystem einträgt. Denn es ist

$$\lg(\sigma_M - \sigma_L) = \lg s + \frac{1}{n} \lg c.$$

Wir erhalten auf diesem Wege die Gleichung einer Geraden. Aus dieser lassen sich sodann die Konstanten s und $\frac{1}{n}$ leicht bestimmen, wenn man sich der Eigenschaften einer Geraden erinnert (S. 278). (Statt $y = ax + b$ haben wir $\frac{y}{\lg(\sigma_M - \sigma_L)} = \frac{a \cdot x}{\frac{1}{n}\lg c} + \frac{b}{\lg s}$. Statt der y-Achse haben wir eine $\lg(\sigma_M - \sigma_L)$-Achse und statt der x-Achse eine lgc-Achse.) Es ist lgs der Abstand der Geraden von der Abszisse bei Durchschneidung der Ordinate. An dieser Stelle aber ist der Abszissenwert $= 0$; folglich ist $\lg c = 0$, also $c = 1$. Der Konzentration $= 1$ ($= 1$ Mol. pro Liter) entspricht somit auf der Ordinatenachse der Wert s. Also ist s die von 1 Mol. des gelösten Stoffes hervorgebrachte Spannungserniedrigung. $\frac{1}{n}$ hingegen ist die Tangente des Winkels der Geraden mit der lgc-Achse.

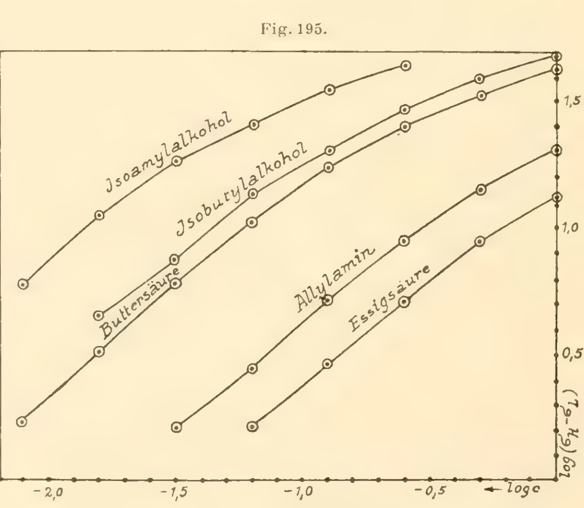
Die folgenden Kurvenbeispiele geben einige experimentelle Belege für die angenäherte Giltigkeit dieser Beziehung, denn, wie man bemerken kann, es stellen die logarithmisch transformierten Werte in der Tat angenähert Gerade dar.

Fig. 194.



σ-c-Kurven eines Stoffes (aus *H. Freundlich*, Kapillarchemie, l. c.).

Fig. 195.



Die logarithmische Darstellung der gleichen Funktion.

Die quantitative Prüfung der Adsorptionsgleichung $u = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}$ stößt auf sehr große Schwierigkeiten, da die Trennungsfläche Flüssigkeit—Gasraum sehr klein ist. Dieser Umstand vereitelt die direkte Prüfung obigen Gesetzes und man muß sich mit einer qualitativen Übereinstimmung zufrieden geben, d. h. mit dem Befund, daß Stoffe, welche die Oberflächenspannung herabsetzen, positiv adsorbiert werden.

Man erhält trotzdem ein Bild von der Abhängigkeit des u von c, wenn man die empirische Gleichung

$$\sigma_M - \sigma_L = s \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

zuhilfe nimmt, die ja gerade innerhalb eines gewissen Intervalls für den Fall gilt, daß $\frac{d\sigma}{dc}$ und mit diesem u beträchtliche Werte annimmt.

Wir setzen

$$-d\sigma = s \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

und differenzieren nach c; es wird

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{s}{n} \cdot c^{\frac{1}{n} - 1}$$

Aus der Adsorptionsgleichung ist

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{u \cdot RT}{c};$$

folglich ist

$$\frac{s}{n} \cdot c^{\frac{1}{n} - 1} = \frac{u \cdot RT}{c}$$

und

$$u = \underbrace{\frac{s}{nRT}}_{\text{neue Konstante } z} \cdot c^{\frac{1}{n}} = z \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

Die Kurven, die man unter Zuhilfenahme dieser Gleichung erhalten müßte (die u-c-Kurven), müßten eine ganz ähnliche Form besitzen, wie die in Fig. 194, wenn man $\sigma_M - \sigma_L$ durch u ersetzt. Ebenso wie die Abnahmen der Oberflächenspannung $\sigma_M - \sigma_L$ in verdünnten Lösungen sehr rasch ansteigen, um in konzentrierteren nur langsam zu wachsen, wird die adsorbierte Menge, d. h. der Oberflächenüberschuß u ein ähnliches Verhalten zeigen. Mit anderen Worten: in verdünnter Lösung wird relativ mehr adsorbiert als

in konzentrierter. Dieser Satz deckt sich sehr gut mit der Erfahrung. Insbesondere sind es die wässerigen Lösungen, in denen sich die Adsorption deutlich merkbar macht, und zwar infolge der großen Oberflächenspannung des Wassers, die eine bedeutende Änderung mit der Konzentration erfährt.

Haben wir ein System der geschilderten Beschaffenheit, nämlich Flüssigkeit — Gasraum vor uns, jedoch mit der Bedingung, daß statt der flüssigen die gasförmige Phase bestimmten Änderungen unterworfen ist, beispielsweise Quecksilber — Luft, so gelten hier statt der osmotischen Gesetze die Gasgesetze. Die Adsorptionsgleichung erhält die Form

$$u = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp},$$

wo p den Partialdruck des Gases bedeutet. Der obige Satz erlangt folgende Fassung: Wenn mit steigendem **p** die Oberflächenspannung der flüssigen Phase zunimmt, so ist die Oberfläche der letzteren an diesem Gase verarmt; nimmt sie dagegen mit steigendem Partialdruck ab, so verdichtet sich das Gas an der Oberfläche.

Wir dürfen dieses Gesetz auch anders herleiten: Steigt der Partialdruck **p**, so wird wegen Giltigkeit des *Henry*schen Gesetzes die flüssige Phase mehr Gas auflösen, womit wir aber zum oben behandelten Falle gelangen, wo nämlich für die Adsorption Konzentrationsänderungen in der Lösung maßgebend waren.

Auch für die Adsorption eines Gases durch einen festen Stoff, beispielsweise Kohle, gilt, wie die Erfahrung zeigt, die Gleichung

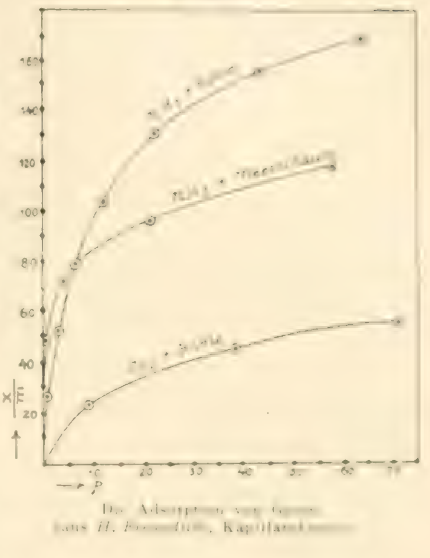
$$u = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}.$$

Statt der Konzentration **c** operiert man hier mit dem Drucke **p** des Gases. Statt u bedient man sich besser des Wertes $\frac{x}{m}$, d. h. der durch 1 *g* Kohle adsorbierten Gasmenge. x ist die gesamte adsorbierte Gasmenge, m die Gewichtsmenge des Adsorbens. Nun ist u dem $\frac{x}{m}$ nicht ohne weiteres gleich, da u die pro Oberflächeneinheit hinzugetretene Menge ist. Da aber die an der Oberfläche normalerweise vorhandene Menge sehr gering ist, so dürfen wir sie vernachlässigen und $\frac{x}{m}$ dem u proportional setzen. Die Gleichung lautet sodann

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}.$$

$\frac{1}{n}$ ist in dieser Gleichung das Maß für die Krümmung der Adsorptionskurve, p dagegen das für die Größe der Adsorptionswerte.

Diese Gleichung drückt die Beziehung zwischen Druck und adsorbierter Menge bei einer gegebenen Temperatur T aus und wird Adsorptionsisotherme genannt.



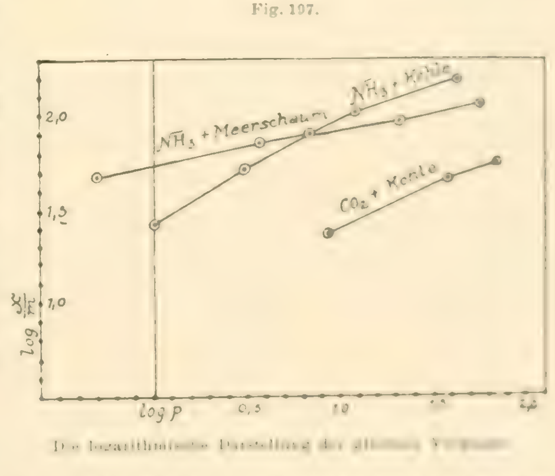
D[illegible] Adsorption [illegible]
(aus *H. Freundlich*, Kapillarchemie.)

Die Adsorptionsisotherme hat sich auch für Systeme fest-flüssig sehr gut bewährt. Die Figur 198 gibt einige Beispiele hiervon. Sie beziehen sich durchgehends auf Adsorptionen aus Lösungen.[1]) Bemerkenswert ist der Befund, daß der Exponent $\frac{1}{n}$ innerhalb recht mäßig weiter Grenzen schwankt, mag man auch das Adsorbens oder den gelösten Stoff noch so weit variieren. Diese Tatsache erkennt man sogleich an den Kurven (vielmehr Geraden) der Fig. 198, die sich im logarithmischen Koordinatensystem ergeben: ihre Neigungswinkeln mit der Abszisse sind nahezu gleich groß. Die Werte $\frac{1}{n}$ bewegen sich zwischen 0·1 und 0·5.

Wir können die oben gegebene Beziehung der Adsorptionsisotherme mit Vorteil in folgender Form ausdrücken: Es sei (a) die Anfangskonzentration der Lösung an dem zu adsorbierenden Stoff, (x) der nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes pro Gramm Adsorbens adsorbierte Konzentrationsanteil, $\varkappa$ und $\frac{1}{n}$ die Konstanten mit der früheren Bedeutung; es ist dann

$$\frac{(x)}{(a-x)^{\frac{1}{n}}} = \varkappa.$$

Fig. 197.



Die logarithmische Darstellung der gleichen Vorgänge.

In Worten ausgedrückt: Die aus der Lösung verschwundene Menge des adsorbierbaren Stoffes steht zur $\frac{1}{n}$-ten Potenz der noch

[1]) *H. Freundlich*, Zeitschr. f. physikal. Chem. 57, 385 (1907).

vorhandenen Menge in konstantem Verhältnis, unabhängig von den absoluten Konzentrationen.

Es sei daran erinnert, daß diese Gleichung sehr stark an den Verteilungssatz erinnert, wonach die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Wasser und Äther) gleichfalls ein konstantes und von den absoluten Mengen unabhängiges Verhältnis aufweist:

$$\frac{(x)}{(a-x)} = k \quad (k = \text{Teilungskoeffizient}).$$

x bedeutet hier die Konzentration des Stoffes in Lösungsmittel I nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes, (a—x) die Konzentration in Lösungsmittel II. Voraussetzung ist, daß sich der Stoff in beiden Lösungen im gleichen Molekularzustande befindet.

Im Falle des Verteilungssatzes ist der Exponent $\frac{1}{n} = 1$ und die logarithmische Transformation der Verteilungswerte ergibt somit eine Gerade, die mit der Abszisse (log(a—x)–Achse) einen Winkel von 45° (tg 45° = 1) einschließt.

E. Abderhalden und *A. Fodor*[1]) führten bei der Adsorption von Aminosäuren und Polypeptiden den Nachweis, daß von hinreichend kleinen Konzentrationen angefangen die Adsorption dem Verteilungsgesetz Folge leistet. Dies wird durch die nachfolgende Tabelle dargetan.

Leucin.

(a) %	(x) %	(a—x) %	Adsorbiert wurde in Prozent von der ursprüngl. Menge (a)
1·850 g	0·598 g	1·252 g	32·5%
0·925	0·401	0·524	43·5
0·696	0·356	0·340	51·2
0·463	0·237	0·226	51·3
0·279	0·141	0·136	51
0·221	0·107	0·113	49

Glycyl-l-leucin.

(a) %	(x) %	(a—x) %	Adsorbiert %
1·910	0·744	1·166	39
1·000	0·488	0·511	49
0·955	0·496	0·459	52
0·477	0·286	0·191	59·5
0·400	0·235	0·165	58·5
0·318	0·198	0·120	61·5

Wir sehen, wie mit abnehmendem (a) die prozentuelle adsorbierte Menge (s. letzte Kolumne) zunächst immer mehr zunimmt, der Adsorptionsisotherme gehorchend, dann aber bei einem Maximum stehen bleibt, als Zeichen dessen, daß von hier ab der Verteilungssatz gilt und $\frac{(x)}{(a-x)} = k$ ist.

[1]) *E. Abderhalden* und *A. Fodor*, Fermentforschung II, 82, 152 (1917).

Der Befund des stetigen Überganges zwischen beiden Gesetzen spricht für den Umstand, daß sie zueinander in sehr nahen theoretischen Beziehungen stehen. Wie wir oben betont haben, ist die Adsorptionsisotherme bloß eine empirische Gesetzmäßigkeit, die streng analytisch nicht abgeleitet werden kann und deren Gültigkeitsgrenzen keine großen Intervalle umfassen. Die Adsorption beginnt bei niederen Konzentrationen mit dem sich auf das Massenwirkungsgesetz stützenden Verteilungssatz, also linear, wenn wir x als Ordinaten-, (a—x) als Abszissenwerte auftragen. Dieses lineare Verhältnis bleibt nur solange aufrecht, als die Oberfläche des Adsorbens konstant ist. Dies scheint aber nur solange der Fall zu sein, bis nicht größere Mengen adsorbiert worden sind. Von hier ab werden die Ordinatenwerte kleiner als es einem linearen Verhältnisse entspricht, und das geometrische Gebilde gewinnt die Gestalt einer Parabel, ohne daß aber die Krümmung der letzteren streng konstant wäre. Diese ändert sich mit fortschreitender Adsorption, d. h. der Exponent $\frac{1}{n}$ wird allmählich immer geringer, bis zum Werte Null. Ist $\frac{1}{n} = 0$, so wird $(a-x)^0 = 1$, d. h. $x = k$, was in Worten so viel sagt, daß von hier ab die adsorbierten Mengen konstant sind, unabhängig von der Konzentration der Lösung. Man nennt diesen Punkt das Adsorptionsmaximum.

Es durchläuft also $\frac{1}{n}$ alle Werte von 1 bis 0, den beiden Grenzwerten eines echten Bruches. Als Ursache dieser Änderung der Exponentenwerte dürfen wir die Tatsache hinstellen, daß die aktive Oberfläche des Adsorbens bei geringeren adsorbierten Mengen größer ist, als in einem mit dem Adsorbendum bereits stark beladenen Zustande. Offenbar dürfen wir also die aktive Grenzschicht nicht einfach als eine in Quadratzentimetern ausdrückbare Fläche auffassen.

Weitere analytische Behandlungen der Adsorption siehe bei *Arrhenius*[1] und *G. C. Schmidt*.[2])

Bezüglich der Adsorptionsgeschwindigkeit bzw. der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes in solchen Systemen liegen Versuche von *Lagergren*[3]) vor, die zeigen, daß die Adsorption von Oxalsäure oder Bernsteinsäure in wässerigen Lösungen mittels Tierkohle einen logarithmischen Verlauf besitzt. Somit ist

$$\frac{dx}{dt} = k(x_\infty - x),$$

in solcher Gleichung x die zur Zeit t, x_∞ aber die im Gleichgewichte nach unendlicher Zeit adsorbierte Menge, d. h. die überhaupt adsorbierbare

---

[1]) *Arrhenius*, Med. Nobelinstitut. 2, Nr. 7 (1911).

[2]) *G. C. Schmidt*, Zeitschr. f. physikal. Chem. 74, 689 (1910); 77, 641 (1911); 78, 667 (1912).

[3]) Nach *H. Freundlich*, Kapillarchemie. Leipzig 1909. S. 172.

Quantität bedeutet. x_∞ wird hier, wie wir sehen, an Stelle der sonst in Rechnung gezogenen Anfangskonzentration a gesetzt. Nach der Gleichung wissen wir, daß die Integration dieser Differentialgleichung für

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

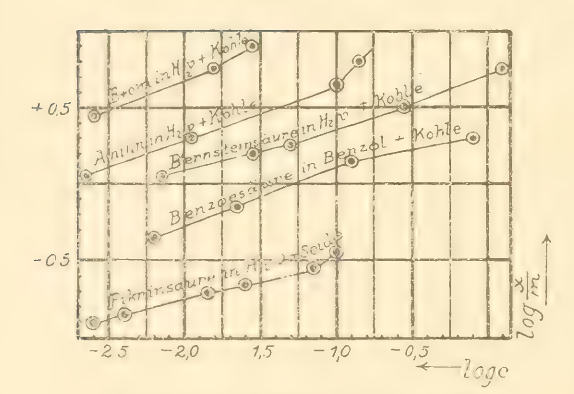
ergibt. Die untenstehende Tabelle zeigt eine recht gute Übereinstimmung der Reaktionskonstanten k.

0·5693 *g* Äquivalent Bernsteinsäure im Liter bei 35°.

t (Min.)	x (in Milliäquivalenten) (*g* Tierkohle)	k
5	0·183	0·034
10	0·325	0·033
30	0·752	0·034
60	1·06	0·041

$x_\infty = 1·16.$

Fig. 198.



Adsorption aus Lösungen nach *H. Freundlich*.

Ähnlich verhielt sich Oxalsäurelösung.

Wir ersehen aus diesen Befunden, daß, wenn auch die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes sehr rasch erfolgt, sie dennoch mit einer endlichen Geschwindigkeit vor sich geht, die sich gut messen läßt. Freilich wird diese auch sehr stark von der Verteilung der festen Phase stark abhängig sein.

Einfluß der Adsorption auf den zeitlichen Verlauf chemischer Vorgänge.

Mit dieser Frage betreten wir das Gebiet der chemischen Vorgänge in heterogenen Systemen. Die Verhältnisse gestalten sich hier sehr verwickelt, weil die mannigfachen Möglichkeiten, die in solchen Systemen gleichzeitig verwirklicht sein können, keine einheitlichen Gesichtspunkte gestatten, wie dies bei den homogenen Systemen der Fall war. Deshalb erhebt auch die mathematische Behandlung dieser Gebilde eher den Anspruch auf eine mehr oder minder glückliche Annäherung, als auf schrankenlose Genauigkeit. Insbesondere soll dieser Umstand für die nachher zu erörternden katalytischen Vorgänge und Fermentreaktionen betont werden. Wir wollen bei unseren Betrachtungen in der Weise vorgehen.

daß wir stets einzelne bequem zu durchblickende Möglichkeiten erwägen und sodann nach Modellen fahnden, die diese verwirklicht haben.

Betrachten wir zunächst den Fall, in welchem eine Adsorption in direkter Weise eine chemische Reaktion beeinflußt, indem sie eine Verdichtung der reagierenden Substanzen an der adsorbierenden Oberfläche bewirkt, eine Konzentrationserhöhung, die sodann nach dem Massenwirkungsgesetz eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Als Modell für diese Möglichkeit dürfte der von *Bodenstein* und *Stock*[1] studierte Zerfall von Antimonwasserstoff in Betracht kommen, welcher durch fein verteiltes Antimon katalytisch beschleunigt wird. Da solches im Verlaufe des Vorganges

$$SbH_3 = Sb + 3H$$

entsteht, so würde hier eine Autokatalyse zustande kommen, wenn man nicht von vornherein fein verteiltes Antimon hinzufügt, so daß die neu hinzukommende Menge vernachlässigbar ist. Erfolgt dies, so ist die Oberfläche konstant und die an ihr adsorbierte Menge x folgt der Isotherme

$$x = \alpha . p^{\frac{1}{n}} .$$

Da bloß die adsorbierte Menge zerfällt, so ist

$$-\frac{dx}{dt} = kx = k . \alpha p^{\frac{1}{n}}$$

oder, unter Beobachtung bestimmter Korrekturen, die die Abweichung des SbH_3 von den Gasgesetzen notwendig macht,

$$-\frac{dp}{dt} = \underbrace{k \alpha}_{K} \; p^{\frac{1}{n}} = K . p^{\frac{1}{n}}$$

Die Integration führen wir auf Grund des Integrals

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{x^a} dx = \int_{x_1}^{x_2} x^{-a} dx = \left| \frac{1}{1-a} . x^{1-a} \right|_{x_1}^{x_2}$$

aus und erhalten

$$K = \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{n}\right)(t_2 - t_1)} . \left(p_1^{1-\frac{1}{n}} - p_2^{1-\frac{1}{n}}\right)$$

Die nachfolgende Tabelle zeigt für $\frac{1}{n} = 0{,}6$ (25° Temperatur) eine recht befriedigende Übereinstimmung mit dieser Gleichung.

[1] *Bodenstein* und *Stock*, Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 40, [illegible] (19[illegible]).

t (Min.)	p (Korr.) (relative Werte!)	K . 10^3
0	1·000	62
1	0·940	59
2	0·884	60
3	0·830	58
4	0·779	57
5	0·731	59
6	0·683	59
7	0·637	60
8	0·592	61
9	0·549	58
10	0·509	65
11	0·467	62
12	0·428	62
13	0·392	64
14	0·359	57
15	0·327	64
.	.	.
.	.	.
.	.	.
25	0·093	57

Nach diesem Modell dürfte auch die Spaltung des AsH_3 und PH_3 erfolgen, sofern sie nicht bei hohen Temperaturen verfolgt werden. Bei hohen Temperaturen, etwa über 300°, verlaufen diese Spaltungen monomolekular, da sich der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n}$ der Zahl 1 nähert. In diesem Falle aber geht die Gleichung

$$-\frac{dx}{dt} = K.p^{\frac{1}{n}} \text{ über in}$$

$$-\frac{dx}{dt} = K.p, \text{ bzw. } -\frac{dx}{dt} = K.c,$$

d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der noch vorhandenen Konzentration (für Anfangskonzentration = a gesetzt, ist c = a — x) abhängig.

Auch andere Gasspaltungsvorgänge gehören in diese Gruppe von relativ einfachen Fällen.

Eine andere Kategorie von chemischen Vorgängen umfaßt alle jene Fälle, in denen der Diffusionsweg, das Diffusionsgefälle von der einen Phase nach der Oberfläche der zweiten Phase, wo die eigentliche chemische Reaktion ausschließlich vor sich geht, die ausschlaggebende Rolle spielt.

Hierbei können Faktoren eingreifen, die diese Diffusion hemmen.

Am häufigsten sind jene Fälle, in welchen eines der Reaktionsprodukte durch die „wirksame“ Oberfläche des Adsorbens festgehalten, adsorbiert wird und auf diese Weise die Diffusionsgeschwindigkeit der reagierenden Substanz nach der gleichen Oberfläche verzögert, weil diese vorerst die mehr oder weniger dicke Schichte der Reaktionsprodukte durchdringen

müssen, um an die „wirksame" Oberfläche zu gelangen. Diese Fälle besitzen für die Vorgänge in Fermentsystemen eine eminente Bedeutung, insbesondere bei der Erklärung der Hemmungen der Umsatzgeschwindigkeiten durch Anhäufung der Reaktionsprodukte. Hier wollen wir ein Modell eines solchen Falles aus der anorganischen Chemie betrachten, das von *Fink*[1] untersucht und mathematisch gedeutet wurde. Diesem Modell liegt die Reaktion

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

zugrunde, die durch Platindrahtoberflächen katalysiert wird. Durch die Adsorption der reagierenden Gase durch die Platinoberfläche verläuft die Reaktion an dieser außerordentlich rasch. Aus diesem Grunde wird sich die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit nicht aus der Summe Diffusionsgeschwindigkeit + wirkliche Umsatzgeschwindigkeit zusammensetzen, sondern sich einzig und allein aus ersterer ableiten lassen, da letztere praktisch unendlich ist. Es kommt nur die Diffusionsgeschwindigkeit durch die variable Schichtdicke zum Einfluß.

Nun diffundiert von den zwei reagierenden Gasen der Sauerstoff im Vergleich zum Schwefeldioxyd so rasch, daß sich auch hier wiederum eine Vereinfachung ergibt, indem wir die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Nachdiffusion des SO_2 abhängig machen dürfen. Dieses Gas befindet sich einerseits im Gasraum, andrerseits in der Schicht, die sich um die Platinoberfläche bildet, gelöst und endlich an dieser Oberfläche adsorbiert. Das Diffusionsgefälle wird also

$$\{L_{2SO_2}(2SO_2)_g - (2SO_2)_\omega\}$$

sein, wo

L_{2SO_2} = Löslichkeit des SO_2 in der Schicht,
$(2SO_2)_g$ = Konzentration des SO_2 im Gasraum,
$(2SO_2)_\omega$ = jene an der Platinoberfläche.

Nach dem Diffusionsgesetz ist nun

$$\frac{d(2SO_3)}{dt} = k\frac{D_{SO_2}}{\delta}\{L_{2SO_2}(2SO_2)_g - (2SO_2)_\omega\} \quad \ldots \quad 1)$$

Hier bedeutet D_{SO_2} den Diffusionskoeffizienten, δ die variable Schichtdicke und k eine Konstante.

Die Schichtdicke δ wächst mit steigender Konzentration vom SO_2 in der Gasphase, weil dadurch die Adsorptionsschicht dieses Gases immer dichter, event. dicker wird. Die adsorbierte SO_2-Menge = Volum der Schicht ($=\omega\delta$) mal Dichte dieses Gases ρ. Nach der Adsorptionsisotherme ist

$$\omega . \delta . \rho = \alpha . (2SO_2)^{\frac{1}{n}}.$$

[1] *Fink*, Dissertation, Leipzig 1907. *Bodenstein* und *Fink*, Zeitschr. f. physikal. Chem. **60**, 1, 46 (1907).

folglich

$$\delta = \frac{\varkappa}{\omega \cdot \varrho} (2SO_3)^{\frac{1}{n}} = \varkappa' (2SO_3)^{\frac{1}{n}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

Die Gleichung 1) läßt sich vereinfachen. $(2SO_2)_w$ ist nämlich wegen der raschen Reaktion an der Oberfläche praktisch $= 0$, so daß man nach Substitution von 2) in 1) zu folgender Gleichung gelangt:

$$\frac{d(2SO_3)}{dt} = k \frac{D_{SO_2}}{\varkappa' (2SO_3)^{\frac{1}{n}}} \cdot L_{2SO_2} (2SO_2)_g.$$

Fassen wir alle Konstanten in eine einzige Konstante K zusammen, so ergibt sich:

$$\frac{d(2SO_3)}{dt} = K \frac{(2SO_2)_g}{(2SO_2)^{\frac{1}{n}}}.$$

Bezeichnet man $(2SO_2)$ mit a (Anfangskonzentration des SO_2) und die gebildete SO_3-Menge mit x, so erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{a - x}{x^{\frac{1}{n}}}.$$

Setzen wir für $\frac{1}{n}$ den Wert $\frac{1}{2}$ ein, der den Gasadsorptionen am meisten entspricht, so gelangen wir zu

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{a - x}{\sqrt{x}}.$$

Die Differentialgleichung lautet:

$$K \cdot dt = \frac{\sqrt{x}}{a - x} \cdot dx$$

$$Kt = \int \frac{\sqrt{x}}{a - x} \cdot dx.$$

Man substituiert x durch die neue Variable u^2; somit ist

$$x = u^2, \; \sqrt{x} = u; \text{ ferner}$$

$$dx = 2u\,du.$$

Eingesetzt:

$$Kt = 2 \int \frac{u^2 \cdot du}{(a - u^2)} = -2 \int \frac{u^2 \cdot du}{(u^2 - a)}.$$

Statt $\frac{u^2}{u^2 - a}$ setzen wir $\frac{u^2 - a + a}{u^2 - a}$ und erhalten

$$Kt = -2\left[\int 1 \,.\, du + \int \frac{a \,.\, du}{(u^2 - a)}\right] = -2\left[u + \int \frac{a \,.\, du}{(u^2 - a)}\right]$$

Jetzt ersetzen wir a durch b^2:

$$Kt = -2\left[u + b^2 \int \frac{du}{(u^2 - b^2)}\right]$$

Der Ausdruck

$$\int \frac{du}{u^2 - b^2} = \int \frac{du}{(u + b)(u - b)}$$

wird durch Zerlegung in Partialbrüche gelöst (s. S. 273):

$$\frac{1}{(u + b)(u - b)} = \frac{m}{(u + b)} + \frac{n}{(u - b)}, \text{ wo}$$

$$m = -\frac{1}{2b} \text{ und } n = \frac{1}{2b}.$$

$$\int \frac{du}{(u + b)(u - b)} = \int \left[-\frac{1}{2b} \cdot \frac{du}{(u + b)} + \frac{1}{2b} \cdot \frac{du}{(u - b)}\right]$$

$$\int \frac{du}{(u + b)(u - b)} = -\frac{1}{2b} \ln(u + b) + \frac{1}{2b} \ln(u - b) + C$$

$$= \frac{1}{2b}\left(\ln(u - b) - \ln(u + b)\right) + C$$

$$= -\frac{1}{2b}\left(\ln(b + u) - \ln(b - u)\right) + C$$

$$= -\frac{1}{2b} \ln \frac{b + u}{b - u} + C$$

Die Werte für u und b eingesetzt, erhält man

$$Kt = -2\left[\sqrt{x} - \frac{1}{2\sqrt{a}} \ln \frac{\sqrt{a} + \sqrt{x}}{\sqrt{a} - \sqrt{x}}\right] + C$$

$$K = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{\sqrt{a}} \ln \frac{\sqrt{a} + \sqrt{x}}{\sqrt{a} - \sqrt{x}} - 2\sqrt{x}\right] + C$$

Da nun unter den Anfangsbedingungen $x = 0$, $t = 0$ und folglich auch $C = 0$ ist, so ist die endgiltige Gestalt der Gleichung:

$$K = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{\sqrt{a}} \ln \frac{\sqrt{a} + \sqrt{x}}{\sqrt{a} - \sqrt{x}} - 2\sqrt{x}\right]$$

Die Versuchsresultate zeigen die Gültigkeit der hier dargelegten Voraussetzungen: sie ergaben ferner, daß ein Überfluß von Sauerstoff die Reaktion nicht beeinflußt.

Temp. = 248°, Platindrahtnetz von 4600 *cm*² als Oberfläche.

$2\,SO_2 = 129{\cdot}6$ *mm* Hg, $O_2 = 129{\cdot}6$ „ „			$2\,SO_2 = 123{\cdot}0$ *mm* Hg, $O_2 = 492{\cdot}0$ „ „	
t (Min.)	x (*mm* Hg)	K . 10³	x (*mm* Hg)	K . 10³
5	31·2	212	29·5	204
10	48·1	223	44·9	212
15	58·6	217	56·5	218
20	68·4	221	65·6	221
25	76·1	222	73·5	226
30	82·4	223	79·6	238
35	87·2	219	85·9	236
40	91·4	216	90·7	238
50	99·2	217		
60	104·8	216		

Bodenstein und *Fink* nehmen für die beschriebene Reaktion eine Adsorptionskatalyse an, d. h. eine Katalyse, die durch ausschließliche Oberflächenerscheinungen bedingt ist und bei welcher die Bildung von chemischen Zwischenprodukten keine Rolle spielt. Zu diesem Typus zählen sie auch die Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Kohle:

$$2\,CO = CO_2 + C,$$

an Nickel- und Kobaltoberflächen, ferner die Bildung von Kohlendioxyd aus Kohlenoxyd und Sauerstoff:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

in Porzellangefäßen und an Quarzglas, endlich auch die Knallgaskatalyse

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

an Platinoberflächen bei mittleren und niederen Temperaturen.

Nach einer Zusammenfassung von *H. Freundlich* dürfen wir den gaskinetischen Untersuchungen folgende Ergebnisse zuschreiben:

1. Die Adsorptionsisotherme bewährt sich.
2. Der Adsorptionsexponent ist von der Temperatur abhängig, wie dies auch ist bei den gewöhnlichen Adsorptionen in Systemen flüssig-gasförmig usw. der Fall.
3. Rasche Einstellung des Gleichgewichtes.
4. Keine allzu große Spezifität der Wirkung der verschiedenen Oberflächen.
5. Das am stärksten adsorbierbare Gas wird auch aus Gemischen am stärksten adsorbiert.

Das nächste Beispiel behandelt ein makroheterogenes System mit zwei Phasen, nämlich flüssig-fest, zwischen denen sich eine chemische Umsetzung vollzieht. Es ist dies der unter dem Namen *Nernst-Brunner-*

sches[1]) System bekannte Fall. Die feste Phase ist beispielsweise Magnesiumhydroxyd, die flüssige eine wässerige Lösung von Benzoesäure. Die Oberfläche des ersteren wird konstant erhalten und das ganze Reaktionssystem stetig und schnell gerührt. Der Zweck der intensiven Rührung ist, die an der Magnesiaoberfläche entstehende Schicht des Magnesiumbenzoates möglichst dünn zu erhalten, denn durch diese müssen die frischen Benzoesäuremengen hindurchdiffundieren, um an die Magnesiaoberfläche zu gelangen, woselbst die Reaktion (die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes) mit unendlich großer Geschwindigkeit vor sich geht.

Es ist einleuchtend, daß in einem solchen Falle die Reaktionsgeschwindigkeit einzig und allein von der Diffusionsgeschwindigkeit der Benzoesäure an die wirksame Oberfläche bestimmt wird.

Es sei ω die konstant erhaltene Oberfläche,
D der Diffusionskoeffizient der Benzoesäure,
d die Schichtdicke,
v das Volumen des gelösten Stoffes (der Benzoesäure),
a seine Anfangskonzentration,
x die zur Zeit t umgesetzte Menge.

Die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega \, . \, D}{d \, . \, v} \, . \, (a - x).$$

Die Oberfläche ω ist gemäß der Voraussetzung konstant, D ist für eine bestimmte Substanz gleichfalls recht konstant; d wird durch die innige Rührung konstant erhalten. Man kann also den gebrochenen Faktor der obigen Gleichung $= k$ setzen und die letztere auf die Form

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)$$

bringen. Wir sehen, daß diese Gleichung identisch ist mit jener einer Reaktion erster Ordnung, eine Übereinstimmung, die in den Versuchen von *Brunner* außerdem durch den einem Diffusionsvorgang zukommenden Temperaturkoeffizienten bekräftigt wird (diese ist hier bedeutend geringer als bei einem chemischen Prozeß). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier der Diffusionsgeschwindigkeit proportional, die ihrerseits wiederum durch das Diffusionsgefälle (a—x) bestimmt wird.

Diesem System, das durch eine im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit sich unendlich rasch vollziehende chemische Umsetzung charakterisiert werden kann, entgegengesetzt ist ein solches, in welchem umgekehrt die Diffusion im Vergleich zur chemischen Reaktion sehr rasch, oder wenigstens bedeutend rascher ist. *H. Goldschmidt*[2]) hat ein Modell für ein System dieser Art mitgeteilt, das in folgendem besteht. Man schüttelt eine

[1]) *Nernst*, Zeitschr. f. physikal. Chem., 47, 47 (1904).
[2]) *H. Goldschmidt*, Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 235 (1899).

im Überfluß angewandte Menge eines in Wasser schwer löslichen Esters mit verdünnter Salzsäure. Wir haben also ein zweiphasiges System, nämlich flüssig-flüssig vor uns, d. h. eine Emulsion. Jener Anteil des Esters wird hydrolytisch gespalten, welcher in der wässerig-salzsauren Phase aufgelöst wird, in die der Ester hineindiffundieren muß. Da hier die Diffusionswege sehr klein sind, so vollzieht sich die Diffusion äußerst schnell, viel eher als die Hydrolyse vollendet ist. Infolgedessen wird hier die Anfangskonzentration a in der wässerigen Phase stets regeneriert, so daß die monomolekulare Formel

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

übergeht in

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a,$$

weil ja $(a-x)$ = konstant bleibt. Die wässerige Phase, in welcher die chemische Reaktion verläuft, ist an Ester stets gesättigt, ein Zustand, der besonders durch kräftige mechanische Rührung erhalten wird.

Ähnliche „stationäre" Zustände dürften im lebenden Organismus eine erhebliche Rolle spielen, sobald der Eintritt irgend eines Substrates durch die Grenzfläche (ev. Membrane) ins Innere einer Phase (ev. Zelle) stets neu erfolgen kann und zugleich für den kontinuierlichen Austritt der Reaktionsprodukte durch die gleichen Wege gesorgt wird.

Das System von *Nernst* und *Brunner* wird also ausschließlich von der Diffusion beherrscht und dieser Umstand gestattet eine gute mathematische Behandlung ähnlich beschaffener heterogener Systeme.

Dieser Vorteil fällt bei mikroheterogenen Systemen, d.h. bei kolloiden Lösungen (Solen), größtenteils weg, weil hier die Verhältnisse außerordentlich verwickelt sind. Beschleunigt eine kolloid verteilte Oberfläche eine chemische Reaktion katalytisch, so haben wir einerseits die gleichen oder doch ähnliche Diffusionsvorgänge zu berücksichtigen wie im *Nernst-Brunner*schen System; andrerseits aber kommt hier noch die Adsorption der reagierenden Substanzen und ihre hierdurch hervorgerufene Konzentrationserhöhung, sowie jene der Reaktionsprodukte durch die fein verteilte (suspendierte oder ev. emulgierte) Oberfläche hinzu, welcher Umstand eine tiefgehende Modifikation der Diffusionswege bedingt. Aus diesem Grunde wird die Diffusion nicht mehr allein vorherrschend sein. Ferner kommt noch eine weitere Komplikation hinzu: Die Rührung erfolgt hier nicht mehr mechanisch, sondern wird durch die Molekularbewegung der suspendierten Teilchen, sog. *Brown*sche Bewegung, besorgt, diese wiederum erfährt erhebliche Änderungen nach Maßgabe der Adsorption. Es ist von vornherein klar, daß man für dergleichen verwickelte Beziehungen eine mathematische Darstellung, die allen Faktoren Rechnung trägt, nicht ohne weiteres finden wird, ein für die Behandlung der Fermentvorgänge recht unerfreuliches Moment, da diese größtenteils in

mikroheterogenen Systemen verlaufen. Desgleichen ist noch zu berücksichtigen, daß das experimentelle Ergebnis in diesen Fällen in hervorragendem Maße von der H-Ionenkonzentration ([H']) des Mediums abhängig sein wird, weil nämlich diese auf nahezu sämtliche in Betracht kommenden Faktoren modifizierend einwirkt. Die Reaktionen verlaufen verschieden, je nachdem man in sauren, neutralen oder alkalischen Lösungen arbeitet.

Eingehend wurden Systeme dieser Art an einem relativ einfachen und darum übersichtlichen Beispiel von *Bredig* und *Müller v. Berneck*[1], ferner *Teletow*[2]) verfolgt, und zwar vorzüglich an der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd

$$2 H_2O_2 = 2 H_2O + O_2$$

an Platinoberflächen.

Zunächst wurde diese Zersetzung im makroheterogenen System geprüft, indem man massives Platinmohr anwandte und die Mischung in mechanische Rührung brachte. Es zeigte sich, daß in diesem Falle die Reaktion unabhängig von der [H'] einer solchen erster Ordnung entspricht, sowie es die Theorie von *Nernst-Brunner* erfordert. Die Reaktionskonstante k ist nicht der ersten Potenz der Rührgeschwindigkeit, sondern ihrer $^2/_3$-Potenz proportional; sie ist dagegen der ersten Potenz der Oberfläche des Platinmohrs direkt und dem Flüssigkeitsvolumen umgekehrt proportional. So wie bei *Nernst-Brunner* wird also die Reaktion von der Diffusion beherrscht, denn sie verläuft an der Platinoberfläche mit sehr großer Geschwindigkeit; was wir durch Messung verfolgen, ist die Diffusion. Die Grenzschicht, welche diese überwinden muß, beträgt 16—50 μ Dicke.

Im mikroheterogenen Systeme, d. h. bei Anwendung von Platinsol, erweisen sich die Verhältnisse bedeutend verwickelter. Ist die Reaktion neutral oder schwach sauer, so geht die Zersetzung in der Regel nach einer Reaktion erster Ordnung vor sich, z. B.:

0·0227 mol. H_2O_2-Lösung + 0·0318 Milliatome Pt im Liter

t (Min.)	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} \cdot 10^4$
10	51
20	51
30	51
35	48

In manchen Fällen dagegen, insbesondere bei sehr aktiven Solen steigen die Konstanten erster Ordnung an, z. B.:

[1]) *Bredig* und *Müller v. Berneck*, Zeitschr. f. physikal. Chem. 31, [illegible] (18[illegible]).
[2]) *Bredig* und *Teletow*, Zeitschr. f. Elektrochemie 12, [illegible]81 (190[illegible]). — *Bredig*, Anorganische Fermente. 1901.

0·0103 Milliatome Pt im Liter

t (Min.)	a—x	K . 10³
0	a = 0·0972	—
6·03	685	580
11·42	475	629
15·85	337	670
21·18	219	705
26·70	139	728
32·10	079	758

Nach *Freundlich*[1]) ist die Ursache dieser Beschleunigung der monomolekularen Reaktion in der Adsorption des Peroxyds an der Grenzfläche zu suchen; in der Nähe der letzteren sinkt die Konzentration weniger stark wie in der Lösung und folglich ist die Diffusionsgeschwindigkeit größer (der Nenner (a—x) ist größer als es der Theorie entspricht!).

Auf diese Frage kommen wir bei der Besprechung der Fermentreaktionen noch zurück.

Ferner besteht noch in anderer Hinsicht ein großer Unterschied zwischen diesem und dem makroheterogenen System (mit Platinmohr). Die Geschwindigkeit nimmt hier nicht im Verhältnisse der wirksamen Oberfläche, somit des gelösten Platins, zu, sondern etwas schneller. Durch die Steigerung der Platinmenge wird nämlich nicht bloß die Grenzfläche flüssig-fest vergrößert, sondern mit dieser gleichzeitig die Lebhaftigkeit der *Brown*schen Bewegung, also die natürliche Rührung. Rechnerisch kommt man hier zum Ziel, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie wieder $(Pt)^{\frac{1}{n}}$ proportional setzt, d. h. einer gebrochenen Potenz der Rührgeschwindigkeit (wie oben), diese aber ihrerseits dem Platingehalte (Pt) selbst, d. h. der Oberflächenvergrößerung. Man gelangt so zur Formel:

$$K = k\,(Pt)\,(Pt)^{\frac{1}{n}} = k\,.\,Pt^{\left(1+\frac{1}{n}\right)}.$$

Die folgende Tabelle zeigt, daß man bei $\frac{1}{n} = 0·59$ ganz gute Übereinstimmungen erhält:

$$k = 117\ 900;\ \frac{1}{n} = 0·59$$

(Pt) (Milliatom im Liter)	K (beobachtet)	K (berechnet)
0·026	0·014	0·014
0·053	0·044	0·043
0·105	0·127	0·129

Während, wie oben erörtert wurde, im makroheterogenen System die Katalyse des H_2O_2-Zerfalls in **alkalischer** Lösung gegenüber

[1]) *Freundlich*, Kapillarchemie. S. 382.

anderen $[H^{\cdot}]$-Konzentrationen keine Unterschiede ergab, ist im Solsystem bei alkalischer Reaktion eine bedeutende Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit nachweisbar. Hierbei ergibt sich für eine bestimmte $[H^{\cdot}]$ ein Maximum der Geschwindigkeit, mit anderen Worten ein Optimum.

Die optimalen Verhältnisse gelangen gleichfalls weiter unten bei den Fermentreaktionen zur Besprechung. Hier sei nur betont, daß in alkalischen Medien die Reaktion erster Ordnung nicht mehr durchgehend gültig ist. Bei kleinen Alkalitäten verläuft diese unabhängig von der vorhandenen H_2O_2-Konzentration, d. h. linear (Reaktion nullter Ordnung); bei größeren erhält man Kurven, die zwischen einer Geraden und der logarithmischen Kurve liegen. Z. B.

0·0033 Milliatome Pt im Liter

t (Minuten)	Die H_2O_2-Lösung verbraucht cm^3 $KMnO_4$	$k = \frac{dx}{dt}$
0	23·90	—
6	21·15	0·47
15	16·90	0·47
25	11·90	0·48
40	5·70	0·47

2. Die Fermentreaktionen.

Die Reaktionssysteme, die uns zur Verfolgung der fermentativen Vorgänge zur Verfügung stehen, sind zweifelsohne heterogene, und zwar mikroheterogene Systeme. Wir müssen nämlich, aus einer großen Zahl gewichtiger Gründe schließend, die als Fermente bezeichneten, bis heute allerdings chemisch noch nicht identifizierten Stoffe zu den Kolloiden rechnen. Ob sie hydrophobe Sole (Suspensoide) oder aber hydrophile Sole (Emulsoide) sind, ist keineswegs klargelegt und dürfte auch so lange nicht entschieden werden, bis die kolloidchemischen Methoden und Begriffe nicht zu einer vollkommeneren Reife gelangt sind.

Die meisten fermentkatalytischen Prozesse gehören den monomolekularen Vorgängen an, da sie auf Hydrolysen beruhen, bei denen die Konzentration des Wassers der großen Verdünnungen wegen, die hier in Frage kommen, als konstant angesehen werden darf. Demzufolge kommt bloß die Konzentrationsänderung jener Molekülgattung in Betracht, die der Hydrolyse unterliegt; dadurch aber wird die Reaktion praktisch zu einer solchen erster Ordnung. Wenn dies aber der Fall ist, so müssen die nach der Gleichung S. 464 berechneten Reaktionskonstanten erster Ordnung

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

Giltigkeit besitzen und eine wirkliche Konstanz aufweisen. Wie die Erfahrung zeigt, wird diese Gesetzmäßigkeit in zahlreichen Fällen erfüllt, keineswegs aber immer. Es wird dieser Sachverhalt einleuchtend, wenn

wir alle jene Faktoren in Erwägung ziehen, die oben bei der Besprechung der Vorgänge in mikroheterogenen Systemen Erwähnung gefunden haben und welche Systeme dieser Art recht verwickelt und oft schwer übersehbar machen können.

Zwei entgegengesetzt gerichtete Abweichungen von der Reaktion erster Ordnung können sich geltend machen. Zunächst zeigt sich oft, daß die Konstanten erster Ordnung im Verlaufe des Vorganges ansteigen. Hierdurch aber gewinnt die logarithmische Kurve (als Abszisse die Zeiten t, als Ordinate die umgesetzten Mengen x aufgetragen) eine mehr gestreckte Gestalt und nähert sich einer Geraden, d. h. einer linearen Beziehung zwischen t und x:

$$\frac{dx}{dt} = k.$$

Wie man bemerkt, stellt diese Gleichung die Ableitung einer Geraden vor (S. 281) und besagt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der noch ungespaltenen Substratmenge (Konzentration) unabhängig ist und sich so verhält, als bliebe diese letztere während des Vorganges dauernd konstant.

Eine zweite Möglichkeit ist jene, daß die Reaktionskonstanten erster Ordnung im Verlaufe der fermentativen Spaltung allmählich kleiner und kleiner werden. Die logarithmische Kurve wird in diesem Falle gekrümmter und erlangt eine mehr parabolische Form. Es gibt Fälle, in denen diese Kurve sogar der Parabelgleichung $y^2 = 2px$ gehorcht!

Die Frage, wie diese beiden Abweichungen vom logarithmischen Verlauf zu erklären sind, läßt sich heute noch nicht im einheitlichen Sinne beantworten. Dies bezieht sich insbesondere auf die Ursache des Ansteigens der Konstanten, indes für die Erklärung des parabolischen Reaktionsverlaufs in der Mehrzahl der Fälle eine und dieselbe Ursache herangezogen werden darf, nämlich die hemmende (verzögernde) Wirkung der Reaktionsprodukte. Diese ist in vielen Fällen direkt, d. h. durch die Versuchsanordnung, nachgewiesen worden. Man pflegt diese Erscheinung in der Weise zum Ausdruck zu bringen, daß man von einer „Bindung des Fermentes durch die Reaktionsprodukte", worunter bisher eine chemische Verbindung zu verstehen war, spricht. Dadurch, daß die Reaktionsprodukte Ferment binden, wird die Aktivität der Katalyse infolge Entziehung des Katalysators herabgesetzt, wodurch der Abfall der Konstanten eine plausible Auslegung findet. Obgleich man nun keineswegs unbedingt eine chemische Bindung zwischen dem Ferment und den Reaktionsprodukten anzunehmen gezwungen ist, ja aus vielen Gründen eher eine Adsorptionsverbindung postulieren wird, so kommt dieser Unterschied bei der mathematischen Behandlung kaum in Frage, da diese bis jetzt ausschließlich mit der Voraussetzung gerechnet hat, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Reaktionsprodukte im umgekehrten Verhältnisse steht:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{a - x}{x}.$$

Eine weitere Ursache der Reaktionsverzögerung könnte in einer anderen Art der Fermentinaktivierung bestehen, nämlich in der Zerstörung des Fermentes entweder durch die Temperatur oder durch die Reaktion des Mediums, also durch die vorhandene Azidität oder Alkalität. Die beiden Möglichkeiten kommen in der Tat in Betracht und werden in der Folge zusammen mit der Hemmwirkung der Reaktionsprodukte berücksichtigt.

Bedeutend schwieriger ist eine Deutung für die Reaktionsbeschleunigung zu finden.

Zunächst kommt eine autokatalytische Wirkung in Frage, die selbstverständlich wieder nur den Reaktionsprodukten zugeschrieben werden könnte.

Ferner kann die Reaktion linear werden (s. oben), wenn bei Annahme einer chemischen Bindung zwischen Ferment und Substrat das letztere in großem Überschusse vorhanden ist, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit einzig und allein von der anwesenden Fermentkonzentration abhängig ist.

Allein diese beiden Möglichkeiten reichen nicht aus, um den Vorgängen erschöpfend Rechnung zu tragen. Es kann nämlich der Fall eintreten, daß die Reaktionsprodukte nachgewiesenermaßen hemmen, ferner auch der zweite Einwand, wonach das Substrat im Vergleich zum Ferment in großem Überschusse vorhanden ist, nicht in Betracht kommen kann, die Reaktion aber nichtsdestoweniger beschleunigt wird, was sich durch ein Ansteigen der monomolekularen Konstanten kundgibt. Wie oben (S. 540) dargetan wurde, erklärt *Freundlich* die Beschleunigung der Peroxydzersetzung durch Platinsol infolge der Adsorption des Peroxyds an der Grenzfläche. In der Tat gelingt es, diese Erscheinung mit der Adsorption der Substrate durch den kolloid gelösten Katalysator in Zusammenhang zu bringen (s. w. unten).

Endlich sei noch eine weitere Möglichkeit ins Auge gefaßt, die ein Abweichen vom logarithmischen Reaktionsverlauf herbeiführt, und zwar im Sinne einer Verzögerung, wenn es sich nämlich um einen reversiblen Vorgang handelt. In den Bereich dieser Möglichkeiten gehören die Esterspaltungen, wo es sich um die Einstellung von Gleichgewichten handelt.

Es ist zu betonen, daß hier als Beispiele nur ganz einfache und übersichtliche Fermentreaktionen in Frage kommen können, insbesondere solche, die sich an Hand von geeigneten Modellen gut interpretieren lassen. Als solche Vorgänge kommen vorzüglich jene in Betracht, in welchen eine Molekülgattung (Substrat) in Bruchstücke zerfällt. Schon die peptische Verdauung von Proteinen verleiht daher kein gut übersehbares Bild des kinetischen Vorganges, weil ja die entstehenden Zwischenstufen, deren es zwischen dem Eiweißmolekül und den undefinierbaren Peptonen sicherlich mehrere gibt, störend wirken, da sie dem Ferment gegenüber als neue Substrate auftreten. Diese Reaktionen werden indessen besprochen, und zwar

mit Rücksicht darauf, daß von diesen Untersuchungen aus neue theoretische Ansichten in die Wege geleitet wurden.

Weniger lehrreich sind hingegen die Spaltungen des Traubenzuckermoleküls bei den verschiedenen Gärungen, da hier ganz sicher eine Kette von Vorgängen, worunter sich auch Synthesen befinden (Kohlehydratphosphorsäureester), zu den schließlichen Endprodukten führt. Ähnliches gilt von der Stärkespaltung usw.

a) Beispiele für den monomolekularen Verlauf fermentativer Vorgänge.

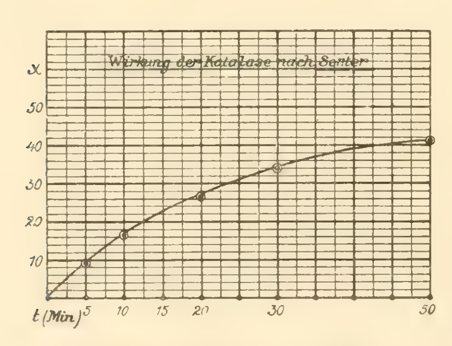
Ein recht günstiges Beispiel für den Verlauf einer Reaktion erster Ordnung bietet die Katalyse, d. h. jenes Ferment, welche das Wasserstoffsuperoxyd dem Platin analog zersetzt. Mit dem Platinsol von *Bredig* ist seine Wirkung auch sehr vergleichbar.

G. Senter[1]) untersuchte die Hämase, d. h. die Katalase des Blutes:

$^{1}/_{106}$-mol. H_2O_2-Löung (hierzu Kurve Fig. 199)
$t = 0^0$

Min.	a—x	x	$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^4$
0	46·1	—	—
5	37·1	9·0	190
10	29·8	16·3	192
20	19·6	26·5	190
30	12·3	33·8	193
50	5	41·1	194

Fig. 199.



Wirkung der Katalase nach *Senter*.

H. Euler[2]) prüfte eine Pilzkatalase (Boletus scaber):

$^{1}/_{20}$-mol. H_2O_2-Lösung
$t = 15^0$

[1]) *G. Senter,* Zeitschr. f. physikal. Chemie. **44**. 257 (1903); **51**. 673 (1905).
[2]) *H. Euler, Hofmeisters* Beiträge. VII. 1 (1905).

Min.	[illegible]	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^4$
0	84	—
6	69	107
12	58	110
19	40	107
55	23	107

Hier wird also die monomolekulare Konstante [illegible] erfüllt, die Kurve zeigt die Gestalt einer logarithmisch verlaufenden Reaktion.

Eine Reaktion erster Ordnung muß jedoch noch weiteren Forderungen Rechnung tragen. Es muß die numerische Größe der Konstante von der Substratkonzentration, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration unabhängig sein (s. S. 4[illegible]2).

Die Forderung wird bei der Hämase bei großen H_2O_2-Verdünnungen in der Tat erfüllt, weniger bei höheren Konzentrationen:

Konzentration von H_2O_2	$K \cdot 10^4$	
[illegible] mol.	120	(Je 2 Versuche [illegible])
[illegible] „	122	
[illegible] „	175	
[illegible] „	188	
1/106 „	192	
[illegible] „	22[illegible]	

Im allgemeinen wird man der Erscheinung gewahr, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Überschreitung eines bestimmten Konzentrationsintervalls zu sinken beginnt. In verdünnten Lösungen verlaufen die fermentativen Prozesse relativ rascher als in konzentrierteren, eine Beobachtung, die man in der Fermentchemie [illegible] begegnet. Sie erinnert stark an die Adsorptions[illegible], nach welcher die Adsorption in verdünnteren Lösungen relativ größer ist als in konzentrierteren. Es ist klar, daß unter diesen Bedingungen, nämlich von stärkeren Lösungen ausgehend, während der Reaktion ein deutliches Ansteigen der Konstanten zu erwarten sein wird, was in der Tat zutrifft. Hier würde also die von *[illegible]* [illegible] Interpretation des [illegible] der Reaktionskonstanten erster Ordnung infolge Anhäufung an der Grenzfläche Ferment—Lösung zutreffen (s. S. 540).

Die Beobachtungen, die bei der Milchkatalase[1], bei Hefekatalase[2] und bei Fettgewebekatalase[3] gemacht wurden, ergaben ebenfalls die Gültigkeit einer monomolekularen Reaktion wenigstens innerhalb bestimmter Verdünnungen.

Diese Ergebnisse berücksichtigen jedoch den großen Einfluß der $[H^{\cdot}]$-Konzentration nicht und sind aus diesem Grunde als [illegible]

[1]) *[illegible]*, Dissertation Heidelberg [illegible].

[2]) *Issajew*, Zeitschr. f. physiol. Chemie. **42**. 102 (1904).

[3]) *Bach*, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 38, [illegible] (19[illegible]).

überholt zu betrachten, und zwar durch solche von *Sörensen*, ferner *Wäntig* und *Steche*, deren Versuchsresultate mit den obigen nicht im Einklange stehen. Auf diese Arbeiten kommen wir weiter unten zu sprechen.

Ein weiteres Beispiel für eine befriedigende Übereinstimmung mit einer Reaktion erster Ordnung bietet die Rohrzuckerspaltung durch Invertin. Die älteren Arbeiten von *Duclaux*, ferner *Henri*, sowie ihre komplizierten Berechnungen (auch jene von *Bodenstein*) dürfen heute nicht mehr Berücksichtigung finden, da diese Autoren die Multirotation der bei der Spaltung entstehenden Glukose nicht in Betracht gezogen haben.

Dagegen haben *O'Sullivan* und *Tompson*[1]), ferner *Hudson*[2]) ganz richtig erkannt, daß die Eigenschaft der Birotation, welche der Glukose zukommt und den zeitlichen Verlauf der Rohrzuckerspaltung vollkommen entstellen kann, dadurch aufgehoben wird, daß die nach bestimmten Zeitintervallen entnommenen Proben vor der polarimetrischen Untersuchung mit wenig Alkali versetzt werden. Es sei folgende Tabelle von *Hudson* angeführt:

Minuten	Drehung: ohne Alkali	mit Alkali	$K = \frac{10^5}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ ohne Alkali	mit Alkali
0	+ 24·50°	+ 24·50	—	—
30	16·85	14·27	396	558
60	10·95	7·90	399	530
90	4·75	3·00	464	539
110	1·95	0·80	482	534
130	— 0·55	— 1·49	511	559
150	— 2·20	— 2·40	522	533
∞	— 7·47	— 7·47	—	—

Wir sehen, die Versuche mit Alkalizusatz ergeben eine gute Übereinstimmung der K-Werte.

Ebenso befriedigend ist die Konstanz in den Versuchen von *Sörensen*[3]), der außerdem die [H˙] mit in Betracht gezogen hat.

$[H^\cdot] = 10^{-3\cdot 92}$; Temperatur = 52°
Anfangsdrehung = 6·62°; Enddrehung = 8·69.

t (Min.)	Drehungsänderung zur Zeit t x	K . 10⁴
2	0·54	—
17	3·44	127
32	5·30	127
47	6·54	132
62	7·34	135
92	8·21	149
122	8·49	126

---

[1]) *O'Sullivan* und *Tompson,* Journ. of the Chemical Society, **57**, 834 (1890).

[2]) *Hudson,* Journ. of the American Chemical Society. **30**. 1160, 1564 (1908); **31**. 655 (1909).

[3]) *Sörensen,* Enzymstudien. Biochem. Zeitschr. **21**. 279 (1909); **22**. 352 (1909).

Bei seinen Untersuchungen hat sich Sørensen der sogenannten Regulatoren oder Puffern bedient[1]) und benützte zur Berechnung der Konstanten die Formel

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}.$$

Im Intervall $[H^{\cdot}] = 10^{-4\cdot5}$ bis $10^{-[illegible]}$ aber steigen die Konstanten erheblich an, wogegen sie bei $[H^{\cdot}] = 10^{-[illegible]}$ stark herabsinken. (Weiteres s. unten.)

Hudson und *Paine*[2]) stellten Emulsin aus bitteren Mandeln dar und verfolgten seine Wirkung auf Glukoside unter Berücksichtigung der Multirotation der Glukose und der Reaktion der Lösung. Erstere wurde durch Alkalisierung der Lösung aufgehoben.

Minuten	Drehung (nach Alkalizusatz)	$k = \frac{1}{t} \ln$ [illegible]
0	— 62·0	—
10	— 51·5	[illegible]
20	— 48·7	[illegible]
30	— 41·6	[illegible]
35	— 39·5	[illegible]
85	— 15·8	[illegible]
145	+ 2·9	[illegible]
∞	+ 32·2	—

Die Giltigkeit des monomolekularen Zeitgesetzes fand ferner *Henri*[3]) bei Diastasen vor:

a) Malzdiastase + lösliche Stärke (1·5%)

t (Min.)	entstandene Maltose	K . 10^6
39	0·111	[illegible]
98	0·365	[illegible]
179	0·488	[illegible]
331	0·713	1740
452	0·804	[illegible]

b) Pankreassaft + lösliche Stärke (1·5%)

t (Min.)	entstandene Maltose	K . $10^{[illegible]}$
41	0·130	[illegible]
78	0·206	141
119	0·307	[illegible]
186	0·420	142
218	0·483	148
385	[illegible]	[illegible]
484	0·740	[illegible]

[1]) Über Regulatoren siehe dieses Handbuch.

[2]) *Hudson* und *Paine*, Journ. of the American Chemical Society. 31. 1242 (1909).

[3]) *V. Henri*, Lois générales de l'action des diastases. Thèse. Paris 1903.

Einfluß der Substratkonzentration.

Die monomolekulare Reaktionsgleichung

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

birgt, wie schon gesagt wurde, die Gesetzmäßigkeit in sich, daß die numerischen Werte der Konstanten K von der Anfangskonzentration a unabhängig sind. Zum Beweis setze man für $a = 1 \cdot 2 \ldots$ und berechne den Wert des Bruches $\frac{a}{a-x}$ bei 25%, 50% .... Umsatz. Es betrage z. B. der Umsatz zur Zeit t 50%; somit ist bei $a = 1$ den Wert von $(a-x) = \frac{1}{2}$; es ist $\frac{a}{a-x} = \frac{1}{\frac{1}{2}} = 2$. Gehen wir von der doppelten Anfangskonzentration $a = 2$ aus, so erhalten wir bei 50% Umsatz für $(a-x) = 1$ und für $\frac{a}{a-x} = 2$. Ob wir also von der einfachen oder doppelten Konzentration ausgehen, wird der Wert von K nach der gleichen Zeit t konstant bleiben.

Voraussetzung für diese Gesetzmäßigkeit ist aber, daß die bestimmten Zeiten entsprechenden Umsatzwerte (x) bei konstanter Fermentmenge mit der Anfangskonzentration des Substrates wirklich proportional sind, daß also die den Zeiten t_1, t_2, t_3 .... entsprechenden Umsätze, die bei $a = 1$, x_1, x_2, x_3 .... betragen, bei $a = 2$ die Werte $2x_1$, $2x_2$, $2x_3$ .... usw. besitzen. Bei gleicher Fermentmenge müssen in gleichen Zeiten prozentisch gleiche Mengen umgesetzt werden. Diese Forderung wird jedoch selten in unbeschränktem Maße erfüllt und das Zutreffen einer solchen Proportionalität erstreckt sich meistens nur auf bestimmte Intervalle.

Die Befunde von *Senter* bei der Hämase fanden bereits oben Erwähnung. Weniger befriedigend sind in dieser Hinsicht die Verhältnisse beim Invertin, wie es aus *Hudsons* Messungen hervorgeht. Die Befunde sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

a Konzentration des Invertins F	b Minuten t	c F . t	d Invertierter Zucker in Prozenten bei 45·5 *g* Zucker pro Liter	e 90·9 *g* Zucker pro Liter	f 273 *g* Zucker pro Liter
2·00	15	30	73·2	45·3	11·2
2·00	30	60	93·0	74·2	22·0
1·50	20	30	73·2	44·8	11·2
1·50	40	60	92·8	74·5	22·7
1·00	30	30	72·9	45·3	11·5
1·00	60	60	93·0	74·7	22·3
0·50	60	30	72·9	45·2	11·4
0·50	120	60	92·7	74·5	22·6
0·25	120	30	73·1	45·2	10·9
0·25	240	60	92·7	74·7	21·9

Die monomolekularen Konstanten besitzen die folgenden Werte:

	45·5‰ Zucker	[illegible]	27‰
K =	0·0383	0·0186	[illegible]

Im Intervalle 4·5—27‰ Zucker fallen somit die Reaktionskonstanten ganz erheblich mit steigender Zuckerkonzentration. Die relativen (prozentischen) Umsätze sind also zu gleichen Zeiten nicht konstant, wie es dem monomolekularen Zeitgesetz entsprechen würde. Es ist daher vorderhand ganz merkwürdig, daß die Konstanten K nach *Hudsons* Messungen [illegible] eine solche strenge Übereinstimmung zeigen (Kolumne „mit Alkali").

Wir können noch weitere Beispiele dafür anführen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nach Überschreitung einer bestimmten Substratkonzentration beträchtlich sinkt.

Armstrong[1] hydrolysierte Milchzucker durch Laktase und Emulsin und fand:

Prozentgehalt der Lösung an Milchzucker	g Milchzucker, hydrolysiert durch reine Laktase in			Emulsin in	
	24	46	144 St.	23	48 St.
10	1·42	2·22	3·34	[illegible]	2·98
20	1·40	2·18	3·38	2·12	3·06
40	1·44	2·21	3·30	2·10	3·00

Die 4-fache Milchzuckermenge wurde nicht rascher gespalten als die einfache.

Henri untersuchte gleichfalls den Einfluß von verschiedenen Rohrzuckerkonzentrationen auf die Wirkung einer konstanten Invertinmenge.

Konzentration des Rohrzuckers ($^1/_1$ norm. = 342 *g* pro Liter)	mg Rohrzucker gespalten nach 1 Minute
0·01 normal	0·98
0·025	1·41
0·050	2·40
0·10	2·91
0·25	[illegible]
0·50	[illegible]
1·00	[illegible]
1·50	2·82
2·00	[illegible]

Die gespaltene Zuckermenge wächst bis zu einem Maximum der Anfangskonzentration proportional mit diesem und sinkt dann wieder.

Tammann[2]) fand bei der Zersetzung von Amygdalin durch konstante Emulsinmengen folgende Zahlen:

Amygdalinmenge:	[illegible]	[illegible]	0·022
t (Min.) = 14	0·61	[illegible]	[illegible]
19	0·77	0·85	[illegible]
23	[illegible]	0·98	[illegible]

[1]) *Armstrong*, Proceedings of the Royal Society, London 73, 500, 516, 526 (1904).
[2]) *Tammann*, Zeitschr. f. physikal. Chemie 18, 426 (1895).

Auch hier sinken die absoluten Umsatzwerte nach Überschreitung eines bestimmten Maximums der Anfangskonzentration des Substrates.

Einfluß der Fermentkonzentration.

Nach der Theorie der Katalysatoren dürften wir erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit (gemessen entweder durch Bestimmung der Konstanten K nach bestimmten Zeiten, oder der relativen, z. B. prozentischen Umsätze, nach bestimmten Zeiten) mit der Fermentmenge proportional zunimmt. Gleichen Erhöhungen der Fermentkonzentration müßten immer gleiche Geschwindigkeitszunahmen entsprechen:

Geschwindigkeit $v = c.(f)$, wo c eine Konstante, (f) die Fermentkonzentration bedeutet.

Wie man aus Kolumnen a, b und c der obigen Tabelle von *Hudson* erkennt, wird die strenge Proportionalität beim Invertin in der Tat erfüllt. Wir sehen aber noch viel mehr: die Fermentmenge F = 2·00 invertiert in 30 Minuten ebenso viel, wie die Fermentmenge F = 1·00 in 60 Minuten oder F = 0·50 in 120 Minuten, F = 0·25 in 240 Minuten usw. Kurz, sobald der Wert des Produktes F.t (Kolumne c) der gleiche ist, sind die Umsätze bei jeder Substratkonzentration untereinander gleich.

Wir können es auch wie folgt ausdrücken: Die Fermentmenge (f) spaltet in der Zeit 1 ebensoviel wie die Fermentmenge $\frac{(f)}{t}$ in der Zeit t.

Auf ein recht weites Konzentrationsgebiet erstrecken sich die Versuche von *R. O. Herzog* und *H. Kasarnowski*[1]) (Substratmenge = konstant)

F =	1	2	4	8	16	64	128
K =	0·008	0·016	0·031	0·067	0·146	0·326	0·658
$\frac{K}{F} \cdot 10^3$ =	8	8	7·75	8·4	9·1	5·1	5·1

Bei höheren Fermentkonzentrationen nimmt hier die relative Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Ähnliche Beobachtungen machte man bei der Hämase *(Senter)*. Auch hier war die Zersetzungsgeschwindigkeit bei sehr kleinen Fermentkonzentrationen diesen letzteren proportional, nicht aber bei höheren, wo die relativen Geschwindigkeiten abnehmen, bzw. die numerischen Werte der Reaktionskonstanten geringer werden.

F = 3	6	8	24
K = 0·0028	0·0058	0·0072	0·0230.

Diese Tabelle zeigt ein Intervall, in welchem Proportionalität herrscht.

Ein recht ausgedehntes Intervall beim gleichen Ferment haben Versuche von *C. A. L. Evans*[2]) berücksichtigt:

[1]) *R. O. Herzog* und *H. Kasarnowski*, Zeitschr. f. Elektrochemie. **13**. 533 (1907).
[2]) *Evans*, Biochemical Journal. 2. 133 (1907).

Relative Fermentkonzentration (F)	Relative Aktivität (v)	$\frac{v}{\sqrt{F}}$	$\frac{v}{F}$
100	100	10·0	
50	76·7	10·8	
40	63·8	10·[illegible]	
30	57·4	10·[illegible]	
20	40·3		[illegible]
15	32·7		[illegible]
10	22·6		[illegible]
6	16·6		[illegible]
4	9·5		2·37
2	3·52		1·[illegible]

Für das Intervall (F) = 30 bis 100 gilt somit die Gleichung

$$v = 10 \ldots F^{0 \cdot 5},$$

wogegen zwischen (F) = 2 und 30 die Gleichung

$$v = 2 \ldots F$$

genügt. Hier herrscht also annähernde Proportionalität, bei höheren Konzentrationen dagegen eine Gesetzmäßigkeit, die wir in dem Folgenden noch öfters antreffen werden (S. 558), nach welcher nämlich die relativen Aktivitäten (gemessen durch die in gleichen Zeiten umgesetzten Mengen) bei konstanter Substratkonzentration sich so verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Fermentkonzentrationen:

$$v_1 = \text{Konst.} \sqrt{F_1}$$
$$v_2 = \text{Konst.} \sqrt{F_2}$$
$$v_1 : v_2 = \sqrt{F_1} : \sqrt{F_2}.$$

Am Schluß sei es nochmals ausdrücklich hervorgehoben, daß die durchgehende Übereinstimmung der Katalasewirkung (Hämase) mit einer Reaktion erster Ordnung durch neuere Untersuchungen von *Sörensen*, ferner *Waentig* und *Steche* (s. später) keine Bestätigung erfahren hat. *Sörensen* untersuchte Katalase aus Kalbsleber und spaltete mit ihr Wasserstoffsuperoxyd bei konstanten H·-Ionenkonzentrationen, die er mit der Hilfe von Puffern herstellte. Die Reaktionskonstanten erster Ordnung fielen während des Vorganges allgemein, d. h. bei jeder [H·]. Ähnlich fanden *Waentig* und *Steche* ein Fallen der Konstanten bei Blutkatalase.

Die vorangehenden Beispiele zeigen uns, daß es Fermentreaktionen gibt, die unter günstigen Umständen monomolekular verlaufen können. Damit ist aber noch nicht gesagt, daß sie unter anderen Bedingungen, d. h. bei Variation der Temperatur, der [H·] usw. usw. das gleiche Verhalten zeigen werden. Wir haben gesehen (S. 539), daß selbst

anorganische „Fermentsysteme“ von *Bredig* in dieser Hinsicht sehr veränderungsfähig sind. Von organischen Fermentsystemen, die sich ganz allgemein durch eine größere Labilität und Empfindlichkeit auszeichnen, wird daher in dieser Beziehung eine noch größere Vielfältigkeit zu erwarten sein.

b) Beispiele für den aufsteigenden Gang der Konstanten erster Ordnung.

Es ist häufig beobachtet worden, daß die Konstanten erster Ordnung im Laufe einer Fermentreaktion ansteigen. Wir haben eine solche Möglichkeit schon oben (S. 543) besprochen und erwähnt, daß hier aller Wahrscheinlichkeit nach die Adsorptionsisotherme zum Ausdruck kommt. Das Substrat diffundiert nach der heterogenen Fermentphase. Infolge der großen Oberflächenverteilung geht dort die Reaktion mit einer unendlich großen Geschwindigkeit vor sich, so daß für die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit maßgebend sein wird, wie wir dies im System *Nernst-Brunner* gesehen haben (S. 536). Dieser einfachste Fall, der sodann äußerlich einer Reaktion erster Ordnung gleichen wird, ist aber nur unter besonders günstigen Bedingungen, d. h. zumeist nur innerhalb eines engen Intervalles der Substratkonzentration, der Fermentmenge, $[H^{\cdot}]$ usw. erreichbar, sofern er bei einem bestimmten Ferment überhaupt beobachtet werden kann. Beispiele hierfür wurden oben (S. 544) gegeben.

Kommt zwischen der Fermentphase und dem gelösten Substrat vorzüglich eine Wirkung von Oberflächenkräften in Frage, so daß ersteres, der Adsorptionsisotherme gehorchend, nach der Fermentoberfläche diffundiert, so muß die Reaktion in verdünnteren Substratlösungen rascher vor sich gehen, weil ja in solchen die relative Adsorption größer ist, als bei größeren Substratkonzentrationen. Aus diesem Grunde werden die Konstanten während der Reaktion einen ansteigenden Gang aufweisen.

Es kann jedoch ein stetiges Ansteigen der Konstanten erster Ordnung noch die Ursache in einer positiven Autokatalyse besitzen. Dieser Fall trifft dann zu, wenn die Reaktionsprodukte der Fermentwirkung diese beschleunigen, stimulieren. Die mathematische Behandlung eines solchen Falles s. S. 552. Die dort erhaltene Formel

$$t = \frac{1}{K_1 + K_2 a} \ln \frac{a(K_1 + K_2 x)}{K_1(a - x)}$$

(a = Anfangskonzentration, x = zur Zeit t umgesetzte Substratmenge, K_1, K_2 sind Konstanten)

kann etwas vereinfacht werden, indem man für

$$\frac{a K_2}{K_1} = \varepsilon$$

setzt. ε ist daher eine neue Konstante.

Man erhält somit

$$t = \frac{1}{K_1(1+\varepsilon)} \ln \frac{a + 2x}{a - x}$$

oder

$$K_1(1+\varepsilon) = \frac{1}{t} \ln \frac{a + 2x}{a - x}$$

Es sei $\varepsilon = 1$. Dann bekommen wir

$$K_1 = \frac{1}{2t} \ln \frac{a + x}{a - x}, \text{ oder}$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a + x}{a - x} \quad (\textit{Henri}\text{sche Formel})$$

Einer solchen Gleichung gehorcht z. B. die Maltase (Takadiastase *Merck*) bei ihrer Wirkung auf Maltose. Studiert wurde sie unter Ausschaltung der Multirotation der Glukose durch *Piloche.*[1])

t (Min.)	$K = \frac{10^6}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{10^6}{t} \ln \frac{a+x}{a-x}$
51	880	167
112	864	156
175	1030	170
220	1270	202
349	1196	176
469	1349	184
588	1223	196
778	1134	148
903	1065	148

(Temp. = 39–40°.)

Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit zeigte nach *Henri*[2]) auch die Rohrzuckerspaltung durch Invertin, welche Versuche jedoch wegen Nichtberücksichtigung der Multirotation der Glukose unrichtig sind (S. 546).

Auch hier, bei der Maltase, ist die Wahrscheinlichkeit einer Autokatalyse sehr gering und es ist viel naheliegender, an solche Möglichkeiten zu denken, die S. 543 Erwähnung fanden.

Ähnliche Resultate ergaben Versuche von *Auld*[3]) über die Wirkung von Emulsin aus Phaseolus lunatus auf Amygdalin bei 40°.

t (Min.)	$K = \frac{10^6}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{10^6}{t} \ln \frac{a+x}{a-x}$
10	[illegible]	53
80	[illegible]	55
100	309	54
150	347	57

---

[1]) *Mlle. Piloche*, Journal de Chimie physique. VI. 213. 255 (1908).

[2]) *V. Henri*, Zeitschr. f. physikal. Chemie. 39. 194 (1901); [illegible] 56. [illegible] (1906); 57. 171 (1904).

[3]) *Auld*, Journal of the Chemical Society. 93. 1251. 1276 (1908).

(Ähnlich ist die Wirkung des Fermentes auf Salicin.) Stimulierend soll die bei der Spaltung frei werdende Blausäure wirken, wie die folgende Tabelle beweist:

Zugesetzte Blausäure:	0	1	3	5	10
Nach 30 Minuten zersetztes Amygdalin in %:	24·9	25·9	25·1	24·3	23·4

Ein Zusatz kleiner Mengen von Blausäure wirkt demnach fördernd, größere dagegen hemmen. Der Zusatz der andern Reaktionsprodukte, des Traubenzuckers und Benzaldehydes, hemmt bereits in kleinen Konzentrationen.

Vielleicht sind es bei der fördernden Wirkung der Blausäure die H-Ionen der letzteren, die selbst in so geringen Mengen beschleunigend wirken und die auch das Ansteigen der Konstanten erster Ordnung nach sich ziehen. Es ergaben nämlich die bereits oben mitgeteilten Messungen von *Hudson* und *Paine*, daß das Optimum der [H·] bei Emulsion aus bitteren Mandeln in schwach saurer Lösung ist. Folgende Angaben geben darüber Aufschluß:

Konzentration der Lösung an NaOH:	Fermentaktivität in relativen Zahlen:
0·005 normal	0
0·0009	138
0·0005	195
0·00009	215
0·00000 (dest. H_2O)	222
an HCl:	
0·00009 normal	222
0·00027	222
0·0005	225
0·0018	242
0·005	**255**
0·009	206
0·011	77
0·014	0

Die Aktivität des Fermentes zeigt somit bei 0·005 norm. HCl ein deutliches Optimum.

Es handelt sich somit bei der Autokatalyse durch Blausäure offenbar um eine Wirkung der, wenn auch nur in außerordentlich geringen Mengen anwesenden, H-Ionen.

Es ergibt sich aus diesen und ähnlichen Befunden, daß die Versuche nur dann einwandfrei sein können, wenn man die Lösungen mit Regulatoren versieht, die für Innehaltung von konstanter [H·] Sorge tragen.

Die Abhängigkeit der Fermentwirkung und des Ganges der Konstanten von der [H·] siehe später.

c) Beispiele für den sinkenden Gang der Reaktionskonstanten erster Ordnung.

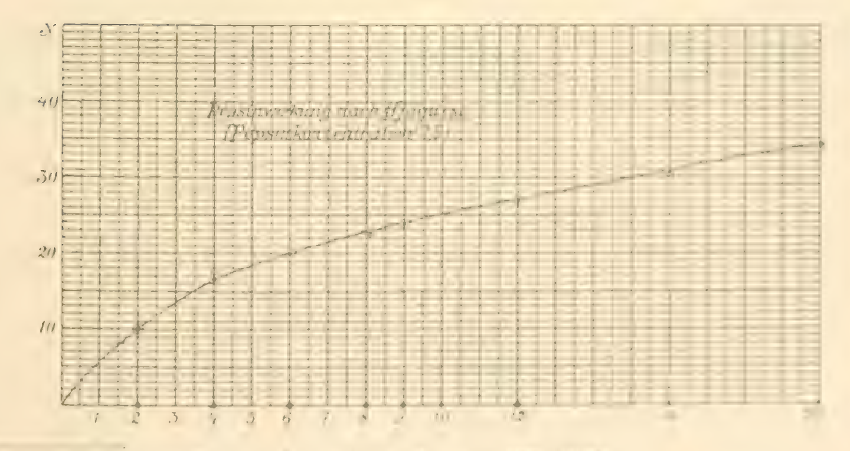
Das älteste in diese Kategorie gehörende Beispiel ist die Verdauung von Eiweiß durch Pepsin, studiert durch *E. Schütz*[1]) und *J. Schütz*[2]).

Es seien hier Befunde von *J. Sjöquist*[3]) mitgeteilt. Dieser Autor verfolgte den Verlauf der Pepsinverdauung, indem er die elektrische Leitfähigkeit der Eiweißlösungen gemessen hat. Je 100 *cm*³ Lösung, die in bezug auf Salzsäure 0·05 normal war, enthielten 2·23 *g* Hühnereiweiß und daneben 2·5—20 *cm*³ Pepsinlösung. Während der Verdauung sank die Leitfähigkeit von $\chi = 188{\cdot}4$ auf 83·4 (Endwert), die Abnahme der Leitfähigkeit Δ wurde der verdauten Eiweißmenge x proportional gesetzt. Temperatur: 37°.

Pepsinkonzentration 2·5.

Stunden	Leitfähigkeit χ	Änderung der Leitfähigkeit Δ	x	k_1	ks
0	188·4				
0·5	—				
1	—				
2	177·3	11·1	10·5	2·97	7·45
4	171·1	17·3	16·41	3·78	8·21
6	167·4	21·0	19·93	3·81	[illegible]
8	164·5	(23·9)	22·68	3·77	[illegible]
9	163·1	25·3	24·00	3·82	[illegible]
12	159·9	28·5	27·04	3·70	7·70
16	156·4	(32·0)	30·36	3·62	[illegible]
20	152·9	35·5	33·68	3·70	7·53
32	146·2	42·2	40·04	3·40	[illegible]
48	139·8	(48·6)	45·06	3·20	[illegible]
64	135·0	53·4	50·78	3·13	[illegible]
96	127·9	60·5	57·41	2·80	5·87
x				3·49	

Fig. 200.



[1]) *E. Schütz*, Zeitschr. f. physiolog. Chem. 9, 577 (1885).
[2]) *J. Schütz*, ebenda, 30, 1 (1900).
[3]) *Sjöquist*, Skand. Archiv f. Physiologie, V, 277; VI, 255 (1895).

Pepsinkonzentration 5.

Stunden	Leitfähigkeit μ	Änderung der Leitfähigkeit Δ	x	K_A	K_S
0	188·4	—	—		—
0·5	—	—	—		—
1	178·2	10·2	9·68	4·93	9·8
2	172·8	15·6	14·80	6·09	10·5
4	164·7	23·7	22·49	7·49	11·2
6	159·5	28·9	27·42	7·70	11·2
8	155·5	(32·9)	31·22	7·62	11·0
9	153·5	(34·9)	33·11	7·88	11·0
12	149·4	39·0	36·58	7·47	10·6
16	145·2	(43·2)	40·15	8·25	10·0
20	141·0	47·4	44·98	7·39	10·0
32	133·1	(55·3)	52·47	6·85	9·3
48	126·2	(62·2)	59·02	6·30	8·5
64	121·4	(67·0)	63·58	5·85	7·9
96	114·4	74	70·21	5·21	7·3
				6·84	

Pepsinkonzentration 10.

Stunden	Leitfähigkeit μ	Änderung der Leitfähigkeit Δ	x	K_A	K_S
0	188·4	—	—		
0·5	179·2	9·2	8·73	8·04	12·35
1	174·2	14·2	13·47	10·34	13·47
2	165·9	22·5	21·35	13·40	15·10
4	154·8	33·6	31·88	16·30	15·94
6	148·0	40·4	38·34	16·65	16·01
8	143·2	(45·2)	42·88	16·42	15·31
9	140·8	47·6	45·14	16·51	15·05
12	136·1	52·3	49·62	14·09	14·32
16	130·9	(57·5)	54·56	15·23	13·64
20	125·7	62·7	59·50	15·44	13·30
32	119·4	(69·0)	65·46	12·90	11·60
48	113·1	75·3	71·45	11·25	10·31
64	109·1	(79·3)	75·25	10·08	9·41
96	101·8	86·6	82·17	9·60	8·39
				13·3	

Pepsinkonzentration 20.

Stunden	Leitfähigkeit μ	Änderung der Leitfähigkeit Δ	x	K_A	K_S
0	188·4	—			
0·5	176·0	12·4	11·77	15·0	
1	167·8	20·6	19·55	22·2	16·64
2	157·9	30·3	28·75	25·9	19·55
4	144·5	43·9	41·66	30·6	20·33
6	137·2	51·2	48·58	29·7	20·83
8	133·0	(55·4)	52·57	25·1	19·83
9	130·1	58·3	55·32	28·0	18·54
12	125·8	62·6	59·40	25·6	18·44
16	121·6	(66·8)	63·34	25·1	17·15
20	117·3	71·7	68·03	22·5	15·81
32	109·8	78·6	74·58	19·5	15·21
48	102·3	86·1	81·70	18·3	13·18
64	97·4	(91·0)	86·34	14·4	11·79
96	91·2	97·2	92·24	18·0	10·49
				22·7	9·41

Das Zeitgesetz der Eiweißverdauung gehorcht hier bis zu einem Umsatz von etwa 50% der Gleichung

$$K_s = \frac{x}{\sqrt{t}} \text{ (Schützsche Regel).}$$

Die obige Kurve (welche aus den Werten der Tabelle I gebildet wurde) zeigt, daß der Reaktionsverlauf parabolisch ist, wie es die Gleichung verlangt.

Nach einer anderen Methode untersuchte *J. Schütz* die Pepsinwirkung und kam zum gleichen Resultat.

Die *Schütz*sche Regel ist nur eine Annäherung an die Wirklichkeit, denn sie gilt ja bloß in der ersten Phase der Reaktion; nachher fallen die Konstanten K_s ganz erheblich. Die monomolekularen Konstanten, die in den Tabellen gar nicht berechnet sind, würden gleich zu Beginn der Reaktion fallen. In diesem Verhalten liegt ein Zeichen vor, daß die Reaktion durch irgend einen Umstand dauernd verzögert wird. Man hat an eine chemische Bindung zwischen den Reaktionsprodukten und dem Ferment gedacht, wodurch letzteres dem Reaktionssystem entzogen wird. Nach *Arrhenius*[1]) wäre dieser Fall die Reproduktion des Modelles Äthylazetat + Ammoniak (S. 494). Die dort erhaltene Integralgleichung wurde hergeleitet aus der Bedingung:

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{(A - x)}{x},$$

wo (A — x) die noch vorhandene und x die bereits umgesetzte Substratmenge bedeutet und lautet

$$kt = A \ln \frac{A}{(A - x)} - x.$$

Es sei aber (A — x) nahezu konstant, was man zu Beginn der Reaktion annehmen darf, wenn man von einem Überschuß des Substrates ausgeht. Setzen wir die Anfangskonzentration des Substrates = 1, so lautet unsere Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot \frac{1}{x}, \text{ oder}$$

$$x\,dx = k' \cdot dt; \text{ daher ist}$$

$$t = - k' \cdot x^2 \text{ und}$$

$$x = - k'' \cdot \sqrt{t}$$

$$k'' = \frac{x}{\sqrt{t}}.$$

So lange also (A — x) nahezu konstant bleibt, gilt die Parabelgleichung $x = - k'' \sqrt{t}$, somit im ersten Teil der Verdauung.

[1]) *Arrhenius*, Immunochemie. Leipzig 1907.

Ferner kann man aus den Versuchen von *Sjöquist* noch weitere Gesetzmäßigkeiten ersehen. Man findet für die ersten 4 Stunden der Reaktion, daß die Abnahme der Leitfähigkeit Δ der Quadratwurzel aus der Fermentkonzentration proportional ist, d. h.

$$\Delta = k . \sqrt{F} \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta}{\sqrt{F}} = k.$$

Zugleich findet man, daß, wenn Ft den gleichen Wert besitzt, die verdauten Mengen die gleichen sind, daß also die Pepsinmenge n in der Zeit $\frac{t}{n}$ dieselbe Menge verdaut wie die Pepsinmenge 1 in der Zeit t. Dies zeigt folgende Tabelle aus *Arrhenius,* Immunochemie:

Ft =		0·05	0·1	0·2	0·4	0·8	1·6	3·2	4·8	6·4	9·6
F = 0·025	Δ	11·1	17·3	23·9	32·0	42·2	53·4	—	—	—	—
0·050	Δ	10·2	15·6	23·7	32·9	43·2	55·3	67·0	74·0	—	—
0·10	Δ	9·2	14·2	22·5	33·6	45·2	57·5	69·0	75·3	79·3	86·6
0·20	Δ	—	12·4	20·6	30·3	43·7	55·4	66·8	73·6	78·6	86·1
Mittel		10·2	14·9	22·7	32·2	43·8	55·4	67·6	74·3	79·0	86·4

Die Beziehung $\Delta = k . \sqrt{Ft}$ gilt bis Ft = ca. 1·0 ziemlich annähernd.

Arrhenius stellte zur Erklärung dieser Gesetzmäßigkeit folgende Differentialgleichung auf:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{x}{(A - x)} . F.$$

x ist in dieser Gleichung die anwesende, an Salzsäure gebundene Albuminmenge. (A — x) die Abnahme dieser Menge, d. h. die in Peptone verwandelt wurde. Diese kann Δ, der Abnahme der Leitfähigkeit gleichgesetzt werden, die aber einen bestimmten, experimentell feststellbaren Grenzwert besitzt. x wird von diesem Grenzwert aus berechnet, d. h. das Maximum der Leitfähigkeitsabnahme gibt uns Aufschluß über die verdaubare Menge x.

Die obige Gleichung drückt somit die Tatsache aus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ (= Leitfähigkeitsabnahme) proportional ist dem vorhandenen Eialbumin und umgekehrt proportional der schon verdauten Menge.

Integrieren wir die Gleichung unter der Annahme, daß x konstant ist, was, wie gesagt, für die erste Phase der Reaktion zutrifft, dann wird

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{\text{Konst.}}{(A - x)} . F = k' \frac{1}{(A - x)} . F, \text{ wo } k' = K . \text{Konst. Es ist}$$

$$dt = \frac{1}{k' . F} . (A - x) . dx,$$

$$t = \frac{1}{k' F} \int_A^x (A - x) . dx$$

und

$$t = \frac{1}{k' . F} (A - x)^2,$$

woraus folgt, daß

$$(A - x) = \sqrt{k' . t . F} = K_A . \sqrt{F . t} .$$

Nach *Arrhenius* wird somit bei der Pepsinverdauung der monomolekulare Reaktionsverlauf durch die störende Wirkung eines der Reaktionsprodukte verdeckt. Die Tabellen S. 556 enthalten eine Kolonne mit den *Arrhenius*schen Konstanten K_A.

Weis[1]) fand, daß die *Schütz*sche Regel $K_s = \frac{x}{\sqrt{t}}$ auch bei Pflanzenproteasen Giltigkeit besitzt. Ein Beispiel hierfür gibt die folgende Tabelle wieder:

Stunden	x in *mg* N	$\frac{x}{\sqrt{t}}$
1	5·34	5·34
2	8·42	5·96
3	9·82	5·67
4	11·92	5·96
5	12·98	5·81
6	13·70	5·59
9	17·22	5·74 usw.

Es gelang *Bayliss*[2]), bei der Trypsinverdauung von Caseinat nachzuweisen, daß das Wurzelgesetz $K = \frac{x}{\sqrt{F}}$ nur einen Spezialfall viel allgemeinerer Verhältnisse vorstellt. Es kommt lediglich darauf an, welches Stadium der Reaktion verfolgt wird. Die unten stehenden Tabellen geben darüber Aufschluß. Tab. 1 zeigt den Reaktionsverlauf bei Änderung der Leitfähigkeit vom Beginn bis zur Erreichung von 800 rezipr. Ohm; die Caseinatkonzentration ist konstant, d. h. 2·5%ig.

Tab. 1.

F = Trypsingehalt in relativen Zahlen	t (Zeit) gef.	t berechnet
4	4·5	5
2·5	7·5	8
2	10	10
1	19	20
0·5	37	40

Wie man sieht, gilt entspr. hier zwischen x (entspr. 800 ω), F und t die lineare Beziehung

$$x = k . (F . t), \text{ wo } Ft = \text{ca. } 20.$$

[1]) *Weis*, Medd. frå Carlsberg-Labor. V. 127 (1903).

[2]) *Bayliss*, Arch. des sciences biologiques. 11. 261 (1904), Pawlow-Festband.

Es variiert demnach F umgekehrt mit der Zeit. — Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit zeigt Trypsin gegenüber Gelatinelösung (5%).

Verfolgt man dagegen ein späteres Stadium der Trypsinverdauung, z. B. die Änderung der Leitfähigkeit von 1300 bis 1800 reziptr. Ohm, so findet man folgende Angaben:

Tab. 2.

Trypsingehalt in relativen Zahlen (F)	Zeit (t)	Mittlere Geschwindigkeit $v = \frac{1}{t} \cdot 10^3$	Spezifische Aktivität $= \frac{v}{F}$	
			gef.	berechnet aus dem Quadratwurzelgesetz
4	41	24	6	(6)
2·5	48	20·8	8·3	7·6
2	55	18·2	9·1	9·3
1	81	12·4	12·4	12·7
0·5	144	7	14	17·5

Kolumne 2 zeigt sofort, daß die lineare Beziehung der Tab. 1 nicht mehr vorhanden ist. Bezeichnen wir die verdaute Menge Eiweiß (x) der Einfachheit halber mit 10^3, so ist die Beziehung $\frac{x}{t}$ die mittlere Geschwindigkeit v (Kolumne 3). Die spezifische Aktivität endlich ist die Beziehung der mittleren Geschwindigkeit zur Fermentkonzentration (Kolumne 4). Man bemerkt, daß die spezifische Aktivität um so größer wird, je geringer die Fermentkonzentration ist. Es gilt in diesem Intervalle die Beziehung

$$x = k\sqrt{F\,t}$$

mit einiger Annäherung.

F	t	$\sqrt{F\,t}$
4	41	12·8
2·5	48	10·9
2	55	10·4
1	81	9·0
0·5	144	8·4

Wir hatten daher im Beispiel der Tab. 1 die Beziehung

$$x = k.(F.t)$$

vor uns. Im zweiten Falle (Tab. 2) hingegen

$$x = k.(F\,t)^{\frac{1}{2}}.$$

Ob diesen Spezialfällen ein viel allgemeineres Gesetz, nämlich

$$x = K(F.t)^{\frac{1}{n}}$$

zugrunde liegt, läßt sich mit Sicherheit nicht sagen. Wir verweisen hier auf die Befunde von *Abderhalden* und *Fodor* (S. 569), die je nach der [H·] der Lösung alle Übergänge vorgefunden haben und den Schwerpunkt dieser Vorgänge in Oberflächenerscheinungen rücken.

d) Die Abhängigkeit der Fermentwirkung von der Reaktion des Mediums.

Es wurde schon oben angeführt, daß die Reaktion des Mediums, d. h. die Wasserstoffionenkonzentration, für den Verlauf fermentativer Vorgänge von entscheidender Bedeutung ist. Es ist für das Arbeiten auf diesem Gebiete ein unerläßliches Erfordernis, daß man sie nicht nur bestimme, sondern auch darauf achte, daß sie während der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit konstant erhalten bleibe. Versäumt man diese Vorkehrung, die sich mit Regulatoren, auch Puffer genannt, gut bewerkstelligen läßt, so besitzt die Messung gar keinen verläßlichen Wert, weil wir wissen, daß durch das Verschwinden des Substrates, sowie die Entstehung von Reaktionsprodukten die [H·] eine Veränderung erleidet und diese wieder die kinetischen Verhältnisse, durch Beeinflussung der Fermentphase usw. (s. weiter unten), verändert. So wenig sich die Temperatur während der Messung verändern darf, ohne die letztere hinfällig zu machen, ist auch eine Veränderung der [H·] zulässig.

Einige Beispiele für die Abhängigkeit der Fermentwirkung von der vorhandenen Azidität bzw. Alkalität mögen hier erwähnt werden.

1. Die Wirkung des Invertins, Trypsins, Pepsins usw.

Die Abhängigkeit der Invertinwirkung (Ferment der Hefe) von der [H·] wurde zuerst gründlich durch *S. P. L. Sörensen*[1] studiert. Die Versuchstemperatur betrug 52·1° bis 52·2° C; die Art des Puffers findet man in den folgenden Tabellen, die auch die Ergebnisse enthalten, erwähnt.

Die erste Kolumne enthält die Werte von p_H, des Ionenexponenten der erzielten [H·]; die zweite Kolumne enthält die Anfangsdrehung der Rohrzuckerlösung, α; dann folgt A, die aus α berechnete Enddrehung, die bei vollständiger Inversion erreicht werden würde. Die Reaktionskonstanten wurden nach der Formel

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{A - x_1}{A - x_2}$$

(s. S. 464) berechnet, wo A somit die Enddrehung bedeutet und statt der Anfangskonzentration eingesetzt werden darf.

---

[1]) S. S. 546.

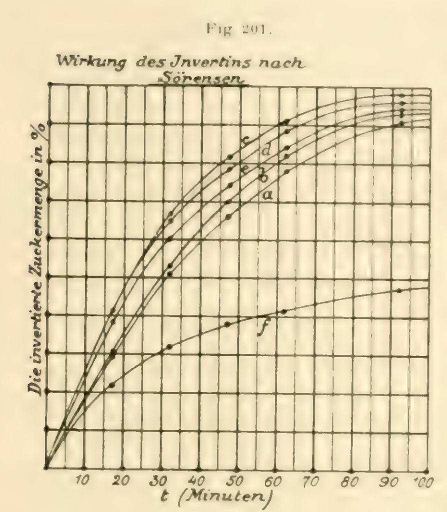
pH	α	A	Die nach Zugabe der Fermentlösung verflossene Zeit t in Minuten	Die nach Ablauf der Zeit t beobachtete Drehungsänderung in Graden x	$\frac{x}{A}$	$K=\frac{1}{t_2-t_1}\ln\frac{A-x_1}{A-x_2}$. 4343 . k [1]	Regulator
6·68	+6·41	8·416	2	0·25	0·0297	91	Phosphatmischungen
			17	2·45	0·2911	103	
			32	4·24	0·5038	111	
	(a)		47	5·57	0·6618	127	
			62	6·58	0·7818	147	
			92	7·75	0·9208	230	
			122	8·28	0·9838		
6·30	6·44	8·456	2	0·30	0·0355	94	Phosphatmischungen
			17	2·57	0·3039	115	
			32	4·50	0·5322	130	
	(b)		47	5·93	0·7013	148	
			62	6·94	0·8208	148	
			92	7·91	0·9355	128	
			122	8·23	0·9733		
4·80	6·43	8·442	2	0·41	0·0486	133	Citratmischungen
			17	3·37	0·3992	165	
			32	5·57	0·6598	191	
	(c)		47	6·96	0·8244	185	
			62	7·66	0·9073	219	
			92	8·27	0·9796	125	
			122	8·37	0·9914		
4·40	6·66	8·744	2	0·55	0·0629	131	Citratmischungen
			17	3·54	0·4048	155	
			32	5·70	0·6518	168	
	(d)		47	7·04	0·8051	180	
			62	7·83	0·8954	133	
			92	8·38	0·9583	36	
			122	8·46	0·9675		
3·92	6·62	8·692	2	0·54	0·0621	127	Citrat- und Glykokollmischungen
			17	3·44	0·3958	127	
			32	5·30	0·6098	132	
	(e)		47	6·54	0·7524	135	
			62	7·34	0·8445	149	
			92	8·21	0·9445	126	
			122	8·49	0·9768		
3·68	6·66	8·744	2	(0·58)	(0·0663)	53·6	Glykokollmischungen
			17	1·96	0·2241	39·3	
			32	2·82	0·3225	26·1	
			47	3·33	0·3808	18·2	
	(f)		62	3·66	0·4186	15·3	
			92	4·17	0·4769	11·2	
			122	4·51	0·5158	4·8	
			182	4·78	0·5466		

[1] D. h. die Konstanten sind mit dem Modulus der natürlichen Logarithmen 0·4343, ferner mit 10^4 multipliziert, wodurch man die Umrechnung der *Brigg*schen Logarithmen in natürliche umgeht.

Die folgende Kurventafel (Fig. 201) veranschaulicht diese Ergebnisse graphisch.

In der Kurventafel fallen zunächst die von einander recht abweichenden Gestalten der einzelnen Kurven auf, was sehr stark an die von *Abderhalden* und *Fodor* gemachten Befunde (S. 569) erinnert. *Sörensen* führt diese Erscheinung auf die verschieden rasche Fermentzerstörung zurück, die von der Azidität wesentlich abhängig ist. In Anbetracht der hohen Versuchstemperatur (52°) dürfte eine Inaktivierung dieser Art hier in Betracht kommen. Auffallend ist ferner, wie die Kurve d, die während der ersten 25 Minuten die Optimalkurve ist, die Kurve C durchkreuzt, so daß in der späteren Reaktionszeit diese dem Optimum entspricht. Es hängt somit die Optimale [H·] unter sonst gleichen Bedingungen von der Versuchsdauer ab. Ferner wird auch die Temperatur eine große Rolle zu spielen haben, weil sie ihrerseits die Widerstandsfähigkeit des Fermentes beeinträchtigt.

Fig. 201.



Obgleich hiermit der Tatsache Ausdruck gegeben wurde, daß ein scharf bestimmbares, eng umgrenztes Optimum der Fermentwirkung von vornherein nicht existieren kann, darf immerhin behauptet werden, daß die günstigste [H·] der Invertinwirkung sich in sauren Medien, und zwar bei Ionenexponenten 4·4—4·8 befindet.

Während *Sörensen* die Einstellung eines Optimums der Invertinwirkung bei 51° verfolgt hat, haben *Michaelis* und *Davidsohn*[1] die Inversion bei etwa 22·3° gemessen. Zur Ermittlung der optimalen [H·] eines Fermentes benützen die letztgenannten Autoren folgende allgemein anwendbare Methode.

Es wurde zunächst festgestellt, ob die Form der Umsatzkurve von der Azidität abhängig ist und hierbei gefunden, daß in Übereinstimmung mit den Befunden von *Sörensen* bei p_H = ca. 4·70 die Reaktionskonstanten erster Ordnung einen aufsteigenden Gang befolgen. Während aber in *Sörensens* Versuchen bei $p_H = 3·68$ die Konstante k stark abfällt, steigen diese k-Werte bei *Michaelis* und *Davidsohn* immer noch an, weil bei der Versuchstemperatur von etwa 22° die Fermentzerstörung eine ganz unansehnliche Rolle spielt. Erst bei $p_H = 2·52$ hört dieser steigende Gang auf, indem hier wirkliche Konstanz

[1] *Michaelis* und *Davidsohn*, Biochem. Zeitschrift 35, [illegible] (1911).

auftritt, als Zeichen dessen, daß nunmehr sich die Fermentzerstörung bemerkbar macht.

Die nachstehenden Tabellen zeigen diese Verhältnisse.

$p_H = 4{\cdot}70$ (Azetatgemisch als Regulator)
$A = 5{\cdot}690$

t	a	x	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$
0	(+ 4·334)	—	—
0·5	4·324	0·010	—
21·0	3·945	0·389	0·00145
60·0	3·260	1·074	0·00151
130·0	2·129	2·205	0·00164
190·2	1·330	3·004	0·00171
246·0	0·744	3·590	0·00176

$p_H = 3{\cdot}68$
$A = 5{\cdot}455.$

t	a	x	$K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	(4·155)	—	—
0·5	4·145	0·010	—
37·0	3·430	0·725	0·00168
76·0	2·740	1·415	0·00172
130·5	1·840	2·315	0·00184
180·0	1·122	3·033	0·00196
223·5	0·615	3·540	0·00203

$p_H = 3{\cdot}01$
$A = 5{\cdot}499.$

t	a	x	$K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	4·188	—	—
0·4	4·180	0·008	—
30·0	3·620	0·568	0·00158
60·0	3·069	1·119	0·00165
95·0	2·462	1·726	0·00172
123·0	2·032	2·156	0·00176
215·0	0·840	3·348	0·00194

$p_H = 2{\cdot}52$
$A = 5{\cdot}403$

t	a	x	$K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	4·115	—	—
0·4	4·105	0·010	—
20·2	3·847	0·268	0·00109
60·6	3·400	0·715	0·00102
82·0	3·170	0·945	0·00102
107·5	2·911	1·204	0·00102
150·0	2·496	1·619	0·00103

Michaelis und *Davidsohn* schließen aus ihren Versuchen, daß die von *Sörensen* beobachteten Verschiedenheiten in der Form der Umsatzkurve

nur in der Fermentzerstörung zu suchen sind, bedingt durch die hohe Versuchstemperatur, 52°. Infolgedessen betrachten sie im Bereiche niedriger Aziditäten die Form der Umsatzkurve als von diesen unabhängig. Inwieweit diese Annahme beim Invertin berechtigt ist, kann hier keinerlei Erörterung erfahren; es soll dagegen auf die S. 569 zu bringenden Befunde von *Abderhalden* und *Fodor* verwiesen werden, die bei Ausschluß jedweder Fermentzerstörung bei den polypeptidspaltenden Fermenten eine auffallende Abhängigkeit der Form der Umsatzkurve von der Reaktion des Mediums festgestellt haben.

Von der Prämisse ausgehend, daß die Form der Umsatzkurve von der [H·] nicht abhängig ist, darf man mit *Michaelis* und *Davidsohn* die folgenden Erwägungen aufstellen. Zunächst bedarf es noch einer weiteren Voraussetzung rein hypothetischer Natur, daß nämlich bei der optimalen [H·] ein größerer Bruchteil des anwesenden Fermentes wirksam ist, als unterhalb oder oberhalb derselben. Das Ferment wird nach dieser Voraussetzung als amphoterer Körper betrachtet, der bei der optimalen Azidität stärker dissoziiert ist, als im Intervall zwischen der letzteren und dem isoelektrischen Punkt (über den isoelektrischen Punkt eines amphoteren Elektrolyten s. S. 360). Die zunehmende Dissoziation bei Änderung der [H·] vom isoelektrischen Punkt zur optimalen [H·] bedingt den aufsteigenden Ast der Kurve (s. Fig. 204), welche die Abhängigkeit der Fermentwirkung von der [H·] darstellt.

Man bestimmt nunmehr den bei einer beliebigen [H·] wirksamen Bruchteil des Fermentes. Bezeichnen wir die gesamte Fermentmenge, die bei der optimalen Azidität zur Wirkung gelangt, mit E, die bei einer ungünstigeren Azidität wirksame Menge mit e; stellen wir ferner die Beziehung $\frac{e}{E}$ als Funktion von der [H·] dar. Zu diesem Zweck ist es vor allem notwendig, daß wir für die wirksame Fermentmenge einen zahlenmäßigen Ausdruck zur Verfügung haben. Dieses Ziel erreicht man, wenn man jene Zeiten miteinander vergleicht, die zur Erreichung eines bestimmten Umsatzes notwendig sind (gleiche Anfangskonzentrationen und äußere Bedingungen vorausgesetzt!). Ist nun die Form der Umsatzkurve von der [H·] wirklich unabhängig, so müssen die Zeiten gleichen Umsatzes mit der wirksamen Fermentmenge umgekehrt proportional sein. Es ist also

$$e = \frac{\text{Funktion } (a, x)}{t},$$

wo a die Anfangskonzentration, x die zur Zeit t umgesetzte Menge bedeutet. Es ist klar, daß diese Gleichung nur dann allgemein gilt, wenn Funktion (a, x) unabhängig von der [H·] ist, wenn also die Form der Umsatzkurve mit der [H·] nicht variiert. In diesem Falle dürfen wir die folgende Überlegung machen:

$$e_1 = \frac{\text{Funktion } (a, x_1)}{t_1}; \quad e_2 = \frac{\text{Funktion } (a, x_2)}{t_2}$$

somit ist

$$e_1 t_1 = e_2 t_2.$$

und

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{t_2}{t_1}.$$

Bleiben wir bei konstanter Azidität, d. h. auch konstanter Dissoziation des Fermentes, so wird die in einem Gemisch wirksame Fermentmenge nur von der zugesetzten Menge der Fermentlösung abhängen. In diesem Falle müssen gleichen Werten von e.t gleiche Umsätze x entsprechen. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung:

e_1 = Fermentmenge = 2		e_2 = Fermentmenge = 1		e_3 = Fermentmenge = 0·4	
10%ige Saccharose 20 *cm*³ n/10 Essigsäure . . 10 *cm*³ n/10 Natriumazetat . 10 *cm*³		Ebenso		Ebenso	
Unverdünnte Fermentlösung: 10 *cm*³		Halbverdünnte Fermentlösung: 10 *cm*³		5-fach verdünnte Fermentlösung	
t	x	t	x	t	x
0	0	0	0	0	0
18·0	0·658	21·0	0·389	66	0·542
46·0	1·564	60·0	1·074	122	0·879
83·0	2·668	130·0	2·205		
121·0	3·560	190·2	3·004		
167·5	4·374	246·0	3·590		
206·8	4·836				

Wenn man die x-Werte als Ordinaten, die entsprechenden et-Werte hingegen als Abszissen aufträgt, so müssen alle x-Werte auf einer Kurve liegen, wie wir dies an der folgenden Figur 202 sehen können.

Fig. 202.

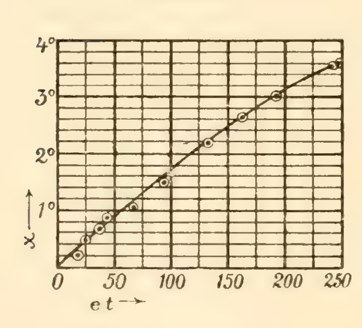
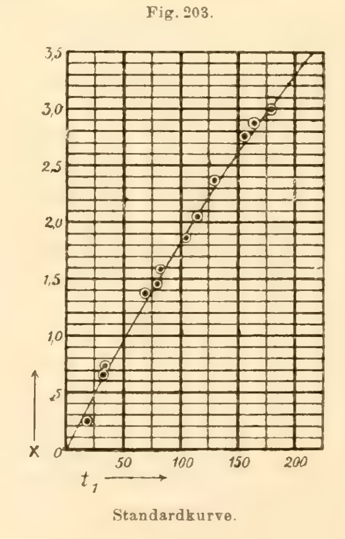


Fig. 203.



Standardkurve.

Zurückkehrend zur Gleichung

$$\frac{e_2}{e_1} = \frac{t_1}{t_2},$$

die durch die vorangehenden Erörterungen bestätigt wird, ermittelt man für eine bestimmte $[H^\cdot]_1$ die den bestimmten Umsatzwerten x_1', x_1'', x_1''' . . . . entsprechenden Zeiten t_1', t_1'', t_1''' . . . . und konstruiert aus diesen Wertepaaren eine Standardkurve (Fig. 203).

Dieser Kurve soll die wirksame Fermentmenge $e_1 = 1$ entsprechen.

Jetzt ermitteln wir für eine andere Azidität, $[H^\cdot]_2$, die den Umsätzen x_2', x_2'', x_2''' . . . . entsprechenden Zeiten t_2', t_2'', t_2''' . . . . Dann ist beispielsweise für $x_2' = x_1'$

$$\frac{e_2}{e_1} = \frac{e_2}{1} = e_2 = \frac{t_1'}{t_2'}.$$

Das relative Maß der aktiven Fermentmenge bei $[H^\cdot]_2$, nämlich für e_2, stellt also die Beziehung

$$\frac{t_1'}{t_2'}$$

dar.

Analog ermittelt man für $[H^\cdot]_3$ beispielsweise die zusammengehörigen Werte x_3''' und t_3'''; findet man, daß $x_3''' = x_1'''$, so wird

$$e_3 = \frac{t_1'''}{t_3'''}.$$

Kurz, wir ermitteln bei möglichst vielen Aziditäten die Umsätze und ihre Zeiten und prüfen für jeden derselben die auf der Standardkurve entsprechende Zeit. Das Verhältnis der beiden Zeiten ist sodann der zahlenmäßige Ausdruck für die bei der betreffenden Azidität aktive Fermentmenge.

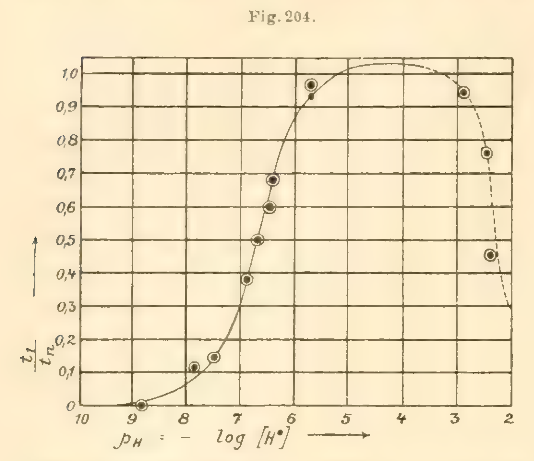
Konstruieren wir uns ein Koordinatensystem, in welchem wir als Abszissen die $[H^\cdot]$-en, bzw.

$$p_H = \log[H^\cdot]$$

auftragen, als Ordinaten die relativen Wirkungsgrade des Fermentes $e_2 = \frac{t_1}{t_2}$, $e_3 = \frac{t_1}{t_3}$, $e_4 = \frac{t_1}{t_4}$ (allgemein: $\frac{t_1}{t_n}$) usw., so erhalten wir den relativen Wirkungsgrad als Funktion der Azidität. Die folgende Kurve (Fig. 204) zeigt diese Funktion beim Invertin. Sie ist nach *Michaelis* und *Davidsohn* als Dissoziationskurve der schwachen Säure Invertin aufzufassen, sofern nämlich der aufsteigende Ast betrachtet wird. Wird die Azidität stärker als einem Ionenexponenten von p_H = ca. 4 entspricht, so wird der relative Wirkungsgrad des Fermentes wieder geringer. Die optimale Azidität befindet sich somit zwischen $p_H = 5$ und $p_H = 4$. Die abfallende Wirkung soll darauf zurückzuführen sein, daß die in stärker sauren Lösungen allmählich überhand nehmenden Kationen des Invertins sehr leicht der Zerstörung unterliegen. Nach dieser Ansicht ist das Invertin als ein amphoterer Körper mit der Säuredissoziationskonstante $k_a = 2 \times 10^{-7}$ und der Basendissoziationskonstante k_b = ca. 10^{-12} anzusprechen. Die isoelektrische Zone liegt zwischen $p_H = 5$ und $p_H = 3$. Fällt

also mit dem Intervall des Wirkungsoptimums zusammen. Demnach wären bloß die undissoziierten Anteile des amphoteren Fermentes wirksam, während seine Anionen (bei $p_H > 5$), wie auchs eine Kationen (bei $p_H < 3$) unwirksam sind.

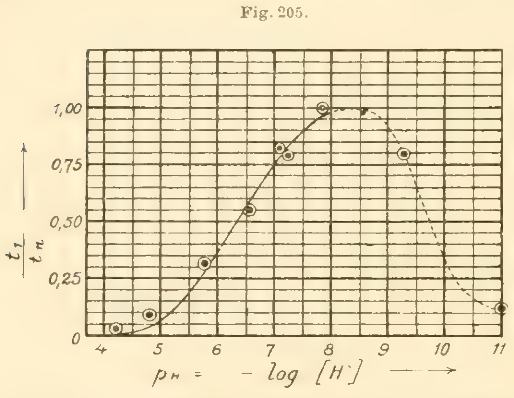
Fig. 204.



Aziditätsoptimum des Invertins nach *Michaelis* und *Davidsohn*.

Die gleiche Methode und auch den nämlichen theoretischen Gedankengang haben *Michaelis* und *Davidsohn* beim Trypsin[1]) (Pankreatin Rhenania) angewendet. Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der [H·] bei diesem Ferment zeigt die Kurve (Fig. 205). Das Optimum befindet sich hier bei p_H = ca. 8. Der isoelektrische Punkt soll bei ca. 10^{-4} liegen ($K_a = 5 . 10^{-7}$). Folglich sind nach diesen Befunden die Anionen des amphoteren Fermentes die eiweißspaltenden Agenzien, wogegen bei Überschreitung der optimalen Azidität infolge Auftretens von „doppelt geladenen Trypsin-Anionen", die proteolytisch unwirksam sind, ein Abfall in der Fermentwirkung eintreten muß.

Fig. 205.



Aziditätsoptimum des Trypsins nach *Michaelis* und *Davidsohn*.

Nach *Michaelis* und *Mendelssohn*[2]) sind beim Pepsin umgekehrt die freien Kationen wirksam. Das Optimum befindet sich bei $[H^\cdot] = 4 . 10^{-2}$, also in stark saurer Lösung (= 0·04 normal). Bei abnehmender Azidität und somit zunehmender Alkalität, etwa von $[H^\cdot] = 10^{-5}$ abwärts, soll die Labwirkung des Pepsins zunehmen, welche dem Pepsin als Anion zugeschrieben werden darf. (Vgl. gegenüber diesen Gesichtspunkten jene von *Abderhalden* und *Fodor*, ferner *Waentig* und *Steche*.[3])

[1]) *Michaelis* und *Davidsohn*, Biochem. Zeitschr. **36**. 780 (1911).
[2]) *Michaelis* und *Mendelssohn*, Biochem. Zeitschr. **65**. 1 (1914).
[3]) Siehe S. 579.

Sörensen[1]) fand beim Pepsin, daß bei der Versuchstemperatur 37° die Spaltung bei kurzen Versuchszeiten bis etwa $p_H = 2$ einen optimalen Punkt besitzt, daß hingegen diese optimale [H·] deutlich von der Versuchszeit abhängig ist. Ein Ähnliches bezieht sich auch auf die Katalase, deren Optimum bei 0° etwa beim Neutralpunkt zu liegen kommt, mit zunehmender Versuchsdauer jedoch etwas gegen die saure Seite zu verschoben wird. Beim Invertin vollzieht sich diese Verschiebung mehr nach der alkalischen Seite hin.

Wäre das Optimum der [H·] einzig und allein von den „Dissoziationskonstanten" des Fermentes abhängig, so dürften Veränderungen von für diese ganz gleichgültigen Faktoren, wie z. B. die Versuchsdauer, die Lage des Optimums nicht beeinflussen. Ebensowenig wäre zu erwarten, daß etwa die Natur des Substrates, sofern nämlich verschiedene spaltbare Substrate vorliegen, das Optimum bestimmt. Als ein sehr lehrreiches Gebiet zur Aufklärung dieser Fragen ergibt sich die Spaltung einfacher Polypeptide durch Peptasen, z. B. der Hefe.

Die chemischen und physikochemischen Eigenschaften isomerer Dipeptide sind recht ähnliche und dennoch zeigt ihr Verhalten gegenüber der Hefepeptase ganz bemerkenswerte Unterschiede. Die folgenden Versuchsergebnisse sagen hierüber Näheres aus.

2. Die Spaltung der Polypeptide durch Hefeauszug (bei 25°) und der Einfluß der Reaktion. Die Hemmwirkung der Spaltprodukte.

E. Abderhalden und *A. Fodor*[2]) untersuchten die Spaltung von Dipeptiden mittelst Hefemazerationssaftes, indem sie jede einzelne Spaltung bei konstanter Azidität, d. h. konstanter [H·], durchgeführt haben und die letztere von etwa 5×10^{-7} bis 2×10^{-8} variierten. Sie fanden bei den meisten Dipeptiden, insbesondere aber beim Glyzyl-l-leuzin, beinahe stetige Übergänge von der linearen Beziehung

$$k = \frac{x}{t},$$

die in saurer Lösung ($p_H = 6{\cdot}27$ bis $6{\cdot}76$) auftritt, zur logarithmischen Kurve

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x},$$

die wir bei etwa $p_H = 7{\cdot}37$ antreffen. Diese wieder geht bei Vermehrung der OH-Ionen mehr und mehr in parabolische Kurven über, für die mit einiger Genauigkeit sogar die Regel

$$k = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

[1]) Siehe S. 546.

[2]) *E. Abderhalden* und *A. Fodor*, Fermentforschung 1, 533 (1916).

Gültigkeit besitzt. Die folgende Tabelle zeigt diese Verhältnisse, ebenso die Fig. 206.

Spaltung von Glycyl-l-leucin. (Hierzu Fig. 206.)
$a = 0{\cdot}0625\ g$ (bezogen auf $5\ cm^3$ des Reaktionsgemisches).

Nr.	t (Min.)	cm^3 n/10 NaOH	x g	a — x g	$\ln \frac{a}{a-x}$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^4$	$K = \frac{x}{t} \cdot 10^4$	$K = \frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^4$	$-\log [H^\cdot] = p_H$; $[H^\cdot]$	$K = \frac{1}{t}\left[\sqrt{a} - \sqrt{a-x}\right]$
1.	0									
	10	0·56	0·0105	0·0520	0·18393	183·9	**10·5**		6·27;	0·22
	20	1·19	224	401	0·44379	(221·9)	(11·2)	—		0·25
	30	1·59	299	326	0·65083	216·9	**9·9**		$5{\cdot}4 \times 10^{-7}$	0·23
	40	2·02	380	245	0·93648	234·2	**9·5**			0·21
2.	0									
	10	0·65	122	503	0·21715	217·1	12·2	20·6	6·76;	0·26
	20	1·17	220	405	0·43385	216·9	11·0	26·1		0·25
	30	1·62	305	320	0·66950	223·2	10·2	29·6	$2{\cdot}2 \times 10^{-7}$	0·24
	40	2·04	384	241	0·95295	238·2	9·8	32·2		0·24
3.	0									
	10	0·81	152	473	0·27865	**278·6**	15·2	25·6	7·37;	0·32
	20	1·37	258	367	0·53235	**266·1**	12·9	30·6		0·29
	30	1·87	352	273	0·82824	**276·1**	11·7	34·1	$4{\cdot}3 \times 10^{-8}$	0·28
	40	2·21	416	209	1·09360	**273·4**	10·4	34·9		0·27
4.	0									
	10	1·15	216	409	0·42391	423·9	21·6	36·4	8·28;	
	20	1·90	357	268	0·84667	423·3	17·8	**42·5**		—
	30	2·34	440	185	1·21737	405·8	14·7	**42·7**	$5{\cdot}25 \times 10^{-9}$	
	40	2·62	493	132	1·55495	388·7	12·6	**41·3**		
5.	0									
	10	1·25	235	390	0·47161	471·6		39·5	8·41;	
	20	1·98	372	253	0·80424	401·1	—	**44·3**		—
	30	2·36	445	180	1·24480	414·9		**43·2**	$3{\cdot}9 \times 10^{-9}$	
	40	2·62	493	132	1·55495	388·7		**41·2**		
6.	0									
	10	0·94	177	448	0·33295	332·9		29·7	8·81;	
	20	1·58	297	328	0·64472	322·4	—	**35·2**		—
	30	1·96	368	257	0·88858	296·2		**35·7**	$1{\cdot}55 \times 10^{-9}$	
	40	2·20	414	211	1·08589	274·4		**34·7**		
7.	0									
	10	0·62	116	509	0·20530	205·3		36·7	9·33;	
	20	0·98	184	441	0·34862	174·3	—	41·2		—
	30	1·35	254	371	0·52154	173·8		24·6	$2{\cdot}1 \times 10^{-10}$	
	40	—	—	—	—	—		—		

Wie man bemerkt, gilt das monomolekulare Zeitgesetz hier beim Glyzyl-l-leuzin, bei $p_H = 7·37$, bis zu einem Umsatz von ca. 66%, der in den ersten 40 Minuten erreicht wird.

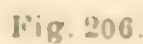


Fig. 206.

Die folgende Tabelle zeigt das Verhalten der Konstanten erster Ordnung bei d-Alanyl-l-leuzin, u. zw. bei $p_H = 6·85$ bis 7·29 und Anwendung einer bestimmten mittleren Fermentmenge (hier 0·50 cm^3 Fermentsaft). Bei $p_H = 6·85$ gilt dieses Zeitgesetz bis zu etwa 90% Umsatz, bei einer höheren Alkalität ($p_H = 7·29$) bis etwas über 60%.

Alanyl-l-leucin.

Nr.	pH	cm^3 Hefesaft	t (Min.)	x	a — x	$K = \frac{1}{t} . \ln \frac{a}{a-x} . 10^4$
1.	6·28	0·50	0	—	0·0787	
			10	0·0309	478	
			20	563	224	—
			30	583	204	
			40	585	202	
2.	6·85	0·50	0	—	0·0787	—
			8	0·0298	489	590
			10	360	427	561
			12	432	355	635
			20	590	197	(690)
			30	650	137	583
			40	702	085	555
3.	7·29	0·50	0	—	0·0787	—
			8	0·0318	477	625
			10	365	422	623
			12	423	364	643
			15	491	296	653
			20	540	247	578
			30	621	166	518
			40	644	143	425
4.	7·90	0·50	0	—	0·0787	
			10	0·0302	485	
			20	510	277	—
			30	600	187	
			40	650	137	

Fig. 207.

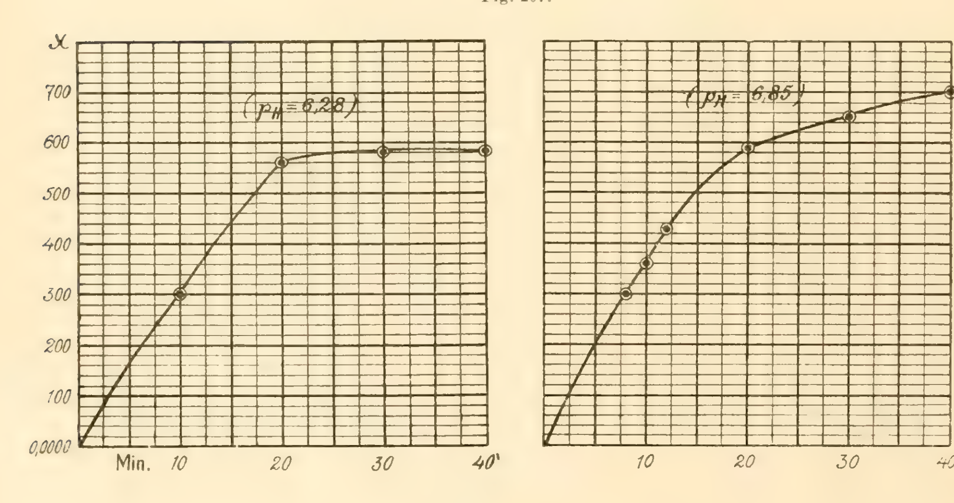
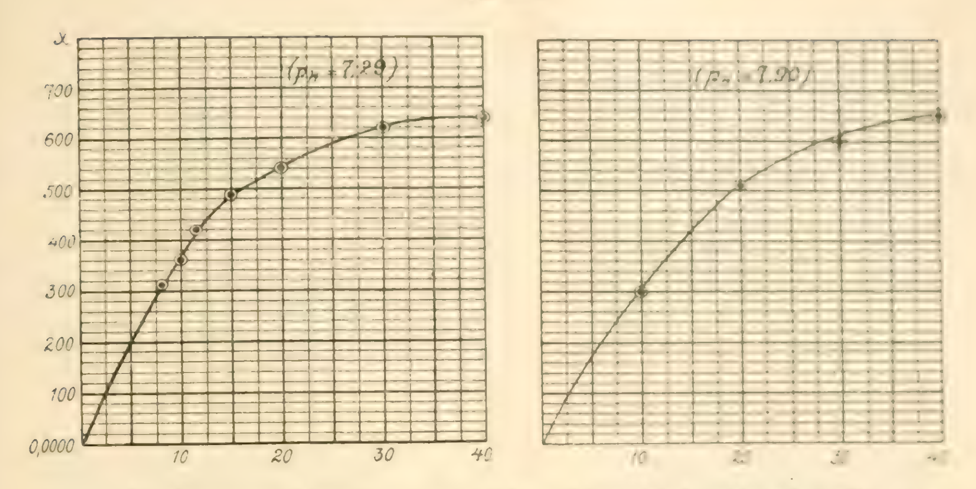


Fig. 207a.



In den p_H-Intervallen, in welchen Glycyl-l-leucin dem linearen Umsatz

$$k = \frac{x}{t}$$

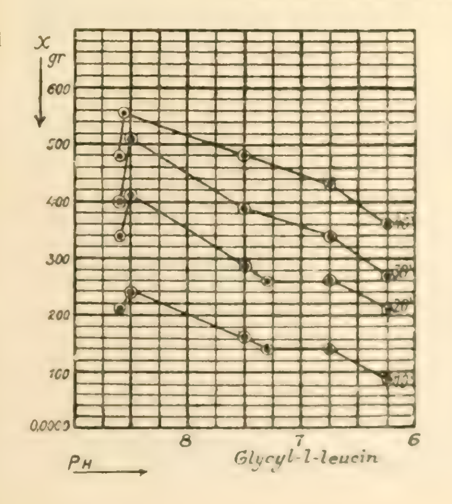
gehorcht, sind die einzelnen, einem Zeitintervall von je 10 Minuten zugehörigen Umsätze ziemlich gering. Bei höheren Alkalitäten dagegen sind sie in den ersten Zeitintervallen äußerst groß, um dann plötzlich rapid abzuflachen. Die Fermentreaktion geht somit über ein bestimmtes Optimum der [H˙], welches bei den einzelnen Polypeptidsubstraten nicht gleich ist, ferner mehr oder weniger ausgesprochen, d. h. scharf sein kann.

Die Fig. 208 zeigt die optimale [H˙], bzw. das optimale p_H bei 6 isomeren Dipeptiden.

Fig. 208.

Die optimale [H˙] sechs isomerer Dipeptide.

1



2

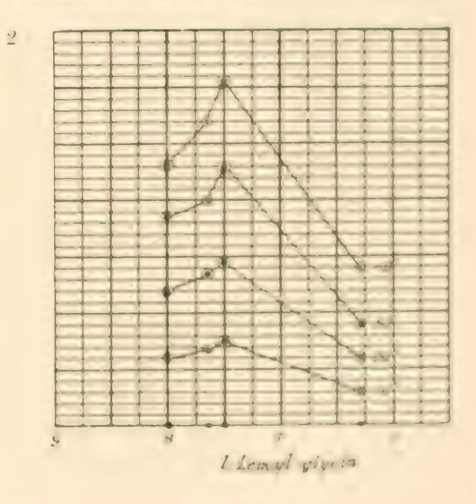
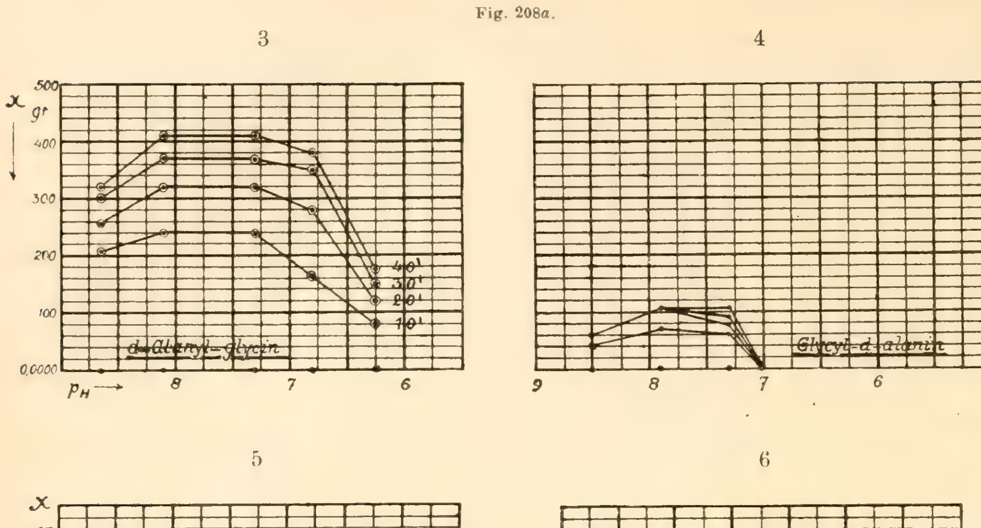
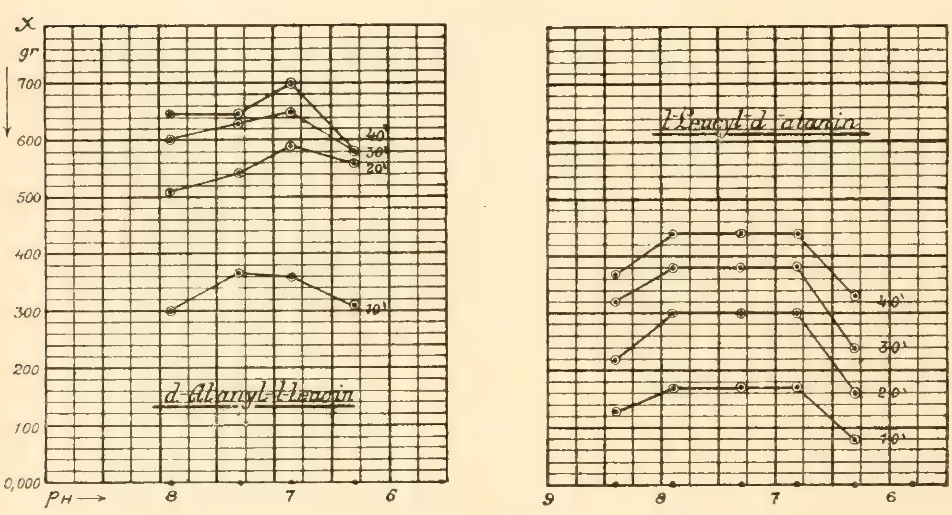


Fig. 208a.





Ferner zeigt Fig. 209 nebst Tabelle die optimale [H•] von einer Anzahl weiterer Polypeptiden, die aus den Aminosäuren l-Leucin und Glykokoll aufgebaut sind.

In solchen Fällen, wie z. B. beim Glycyl-l-leucin, wo die Konstanten erster Ordnung bei höheren Aziditäten ansteigen, die Reaktion somit rascher zu verlaufen scheint, als es dem monomolekularen Zeitgesetz entsprechen würde, wo jedoch nach Überschreitung einer bestimmten mittleren Azidität (p_H = ca. 7·37) diese Konstanten ein immer stärker werdendes Herabsinken aufweisen, ergibt sich von selbst die Frage, ob die Übereinstimmung der Konstanten erster Ordnung in jenen mittleren [H•]-Intervallen nicht Zufallswerten entspricht, mit anderen Worten, ob hier nicht zwei entgegengesetzte Kräfte, Beschleunigung und Verzögerung, das

Die optimale [H·] von Polypeptiden, die aus Glykokoll und l-Leucin aufgebaut sind.

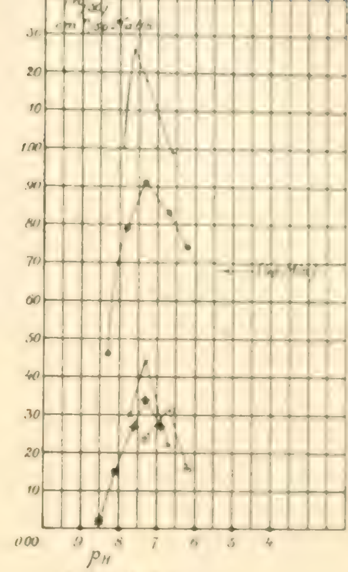


Fig. 209.

Polypeptid und Autor der Darstellung	pH	cm^3 n/50 NaOH nach				
		0'	10'	20'	30'	40'
l-Leucyl-glycin $[\alpha]_D^{20} = +85·5°$ *E. Fischer*, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. **39**. 2893 (1906)	6·64 7·24 7·56 7·86	— — — —	0·49 — 0·53 0·47	0·55 0·73 1·08 0·84	— — —	0·99 1·18 1·26 1·41
l-Leucyl-glycyl-glycin $[\alpha]_D^{20} = +45·90°$ *E. Abderhalden* und *A. Fodor*, ebenda **49**. 561 (1916)	6·22 6·66 7·26 7·80 8·29	— — —	0·17 0·25 0·34 0·35 0·16	0·31 0·51 0·57 0·57 0·26	0·47 0·68 0·76 0·69 0·35	0·64 0·73 0·91 0·79 0·47
l-Leucyl-diglycyl-glycin $[\alpha]_D^{20} = +45·8°$ *E. Fischer*, ebenda **39**. 2893 (1906)	6·74 7·29 7·68	— 	0·03 0·19 0·18	0·18 0·32 0·23	— 	0·22 0·45 0·30
l-Leucyl-triglycyl-glycin $[\alpha]_D^{20} = +28·14°$ *E. Abderhalden* und *A. Fodor*, loc. cit.	6·89 7·28 7·56 8·09 8·50	— — —	0·12 0·12 0·07 0·03 0·04	0·17 0·18 0·19 0·08 0·05	— 0·24 0·23 0·15 —	0·27 0·34 0·27 —
l-Leucyl-pentaglycyl-glycin $[\alpha]_D^{20} = +5·94°$ *E. Abderhalden* und *A. Fodor*, loc. cit.	6·16 6·64 7·33	— —	0·00 0·23 0·12	— 0·28 0·19	— — 	0·16 0·31 0·34

Gleichgewicht halten und sich gegenseitig aufheben. Gegen einen solchen Zufall sprechen allerdings die Versuche der genannten Autoren mit Glycyl-l-leucin, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Sie zeigen, daß die monomolekularen Konstanten von der Anfangskonzentration des Dipeptids (0·0707 *g* und 0·0354 *g* in 2 cm^3 Reaktionsgemisch) unabhängig sind, wie es der Charakter einer monomolekularen Reaktion erfordert.

Spaltung von Glycyl-l-leucin bei verschiedenen Anfangskonzentrationen und [H·]-en.

	t (Min.)	cm^3 n 50 NaOH	a *g*	x *g*	a — x *g*	$K = \frac{10^4}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$K = 10^5 \frac{x}{t}$	— log [H·] = pH; [H·]
1.	0		0·0707				—	6·15; $7·1 \times 10^{-7}$
	10	0·40		0·0113			113	
	20	0·80		226			113	
	30	1·17		330			110	
	40	1·44		406			101·5	
2.	0	—	0·0354	—			—	6·15; $7·1 \times 10^{-7}$
	10	0·20		0·0057			57	
	20	0·40		113			56·5	
	30	0·60		169			56·3	
	40	0·80		232			58	
3.	0	—	0·0707	—	—	—		7·45; $3·5 \times 10^{-8}$
	10	0·51		0·0144	0·0563	227·7		
	20	0·94		264	443	233·7		
	30	1·21		341	366	219·4		
	40	1·60		451	256	253·9		
4.	0	—	0·0354	—	—	—		7·45; $3·5 \times 10^{-8}$
	10	0·25		0·0070	0·0283	222·1		
	20	0·46		129	224	227·6		
	30	0·60		169	185	216·3		
	40	0·75		210	144	222		

Es bleibt nunmehr noch die Frage offen, welche diese beiden Gegenkräfte sind, deren eine offenbar bei höheren Aziditäten, die andere hingegen bei höheren Alkalitäten vorherrscht?

Bezüglich der ersten, beschleunigenden Wirkung, die in sauren Medien die Linearität der Spaltung als Funktion der Zeit bedingt, erinnern wir uns der Adsorptionsisotherme. Stellt das Ferment eine disperse Phase vor, an deren Oberberfläche der Spaltungsvorgang des adsorbierten Substrates mit unendlich großer Geschwindigkeit erfolgt, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar vom in einem bestimmten Moment vorhandenen Adsorptionsgleichgewicht abhängig sein. Wie wir aber wissen, ist die in einem bestimmten Zeitpunkte adsorbierte Menge im allgemeinen von der $\frac{1}{n}$-ten Potenz der Konzentration in der Lösung abhängig. Ist letztere (a — x), wo a die Anfangskonzentration, x aber den bereits adsorbierten

und gespaltenen Konzentrationsanteil bedeutet, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{\frac{1}{n}}$$

sein müssen, wo k eine Konstante und $\frac{1}{n}$ der Adsorptionsexponent ist.

Bekanntlich bewegen sich die Werte für $\frac{1}{n}$ für die meisten Stoffe zwischen den Grenzwerten 1 und $^1/_2$. Wir wollen den Versuch machen, diese beiden Werte in obige Gleichung einzusetzen.

Für $\frac{1}{n} = 1$ erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x),$$

welche Gleichung mit jener einer Reaktion 1. Ordnung übereinstimmt.

Es sei $\frac{1}{n} = \frac{1}{2}$; in diesem Falle ist

$$\frac{dx}{dt} = k\sqrt{a-x}.$$

Für $a - x = m$ gesetzt, wird $dx = -dm$ und folglich

$$\int\frac{dx}{\sqrt{a-x}} = \int\frac{-dm}{\sqrt{m}} = -\int m^{-\frac{1}{2}}.dm = -2m^{\frac{1}{2}} = -2\sqrt{a-x}$$

Also ist

$$kt = -2\sqrt{a-x} + C = -2\sqrt{a-x} + 2\sqrt{a}.$$

Folglich erhalten wir für

$$k = \frac{2}{t}\left[\sqrt{a} - \sqrt{a-x}\right],$$ oder (wenn 2 in die Konstante übergeht):

$$k' = \frac{1}{t}\left[\sqrt{a} - \sqrt{a-x}\right].$$

Wir haben jetzt zu prüfen, ob sich diese Gleichung für unsere Versuche bewährt, und wählen die Tabelle auf S. 570, und zwar die ersten beiden Versuche, in welchen die Konstanten 1. Ordnung einen aufsteigenden Gang besitzen. Wir finden die betreffenden Werte in der letzten Kolumne vor und sehen, daß die Übereinstimmung in der Tat vorhanden ist, und zwar so lange, bis die Reaktionsgeschwindigkeit nicht einen monomolekularen Charakter annimmt (Nr. 3). Hier wird somit der Adsorptionsexponent $\frac{1}{n} = 1$. Wir haben in diesem Beispiel einen Fall vor uns, in welchem die Fermentwirkung in der Tat dem Adsorptionsgesetz gehorcht. Freilich bleibt noch festzustellen, ob die Größe des Exponenten von der

Azidität der Lösung wirklich abhängig ist und folglich sich mit ihr ändert.

Was die reaktionsverzögernde Wirkung in alkalischen Lösungen betrifft, so kommt hier von den auf S. 542 aufgezählten Möglichkeiten nur die Hemmung der Reaktion durch die Reaktionsprodukte in Frage. Eine Zerstörung des Fermentes kommt nachgewiesenermaßen im eingehaltenen Intervall der [H·] nicht in Betracht.

Der hemmende Einfluß der Reaktionsprodukte wurde direkt nachgewiesen.

Nr. 1 der folgenden Tabelle gibt die Spaltung von Glycyl-l-leucin bei $p_H = 7·3$ (also monomolekulares Intervall) wieder. **Nr. 1 a** zeigt den Verlauf der Spaltung einer Glycyl-l-leucinlösung, die man erhält, wenn man jene Menge dieses Dipeptides verwendet, die bei Vers. 1 nach 40′ noch vorhanden ist (somit 0·0727 minus 0·0450 *g*). Dazu löst man das aus der gespaltenen Menge (0·0450 *g*) entstandene Glykokoll (0·0180 *g*) und l-Leucin (0·0314 *g*) mit auf. **Nr. 1 b** endlich die gleiche Dipeptidlösung ohne diese Aminosäuren. Die Volumina waren überall die gleichen, ebenso die Regulatorenmengen.

1 ($p_H = 7·37$).

t (Min.)	*cm*³ n/50 Na OH	a *g*	x *g*	a — x	$k = \frac{10^4}{t} \ln \frac{a}{a - x}$
0	—	0·0727	—	—	—
10	1·05	—	0·0257	0·0470	436·1
20	1·38	—	0·0338	0·0391	310·0
40	1·86	—	0·0450	0·0277	241·2

1a ($p_H = 7·37$).

t (Min.)	*cm*³ n/50 Na OH	a *g*	x *g*	a — x	$k = \frac{10^4}{t} \ln \frac{a}{a - x}$
0	—	0·0277	—	—	—
10	0·25	—	0·0061	0·0216	248·7
20	0·44	—	0·0108	0·0169	246·9
40	—	—	—	—	—

1b ($p_H = 7·37$).

t (Min.)	*cm*³ n/50 Na OH	a *g*	x *g*	a — x	$k = \frac{10^4}{t} \ln \frac{a}{a - x}$
0	—	0·0277	—	—	—
10	0·45	—	0·0110	0·0167	417·5
20	0·68	—	0·0166	0·0111	457·2
40	—	—	—	—	—

Man sieht, daß die Größenordnung der Konstante 1. Ordnung dieselbe bleibt (1 a), sobald die Reaktionsprodukte zugefügt werden ungeachtet der frischen Fermentmenge. In 1 b hingegen, wo die Aminosäuren fehlen, ist die Reaktionskonstante nach der gleichen Zeit (10 Minuten) unvergleichlich höher und entspricht der Größenordnung nach jener von Nr. 1 nach 10 Minuten.

Das Ergebnis, welches *Abderhalden* und *Fodor* ihren Untersuchungen entnehmen, kann im folgenden ausgedrückt werden:

Die Spaltung der Polypeptide durch die Hetepeptase ist ein Vorgang, der unter günstigen Bedingungen der [H˙] monomolekular verlaufen kann, was nach dem Vorhergehenden der Fall sein wird, wenn der Exponent $\frac{1}{n}$ in der Nähe von 1 oder 1 selbst ist.

Nach Überschreitung dieser für eine Reaktion erster Ordnung günstigen [H˙], d. h. bei Erhöhung der Alkalität der Lösung, treten zwei Erscheinungen in den Vordergrund: *a*) die Reaktionsgeschwindigkeit wächst und damit werden auch die Konstanten erster Ordnung größer; *b*) diese Konstanten zeigen einen sinkenden Gang. Dieser letztere darf, wie man oben sehen konnte, der hemmenden Wirkung der Reaktionsprodukte der Aminosäuren zugeschrieben werden. Die OH-Ionen vergrößern daher die Reaktionsgeschwindigkeit, vielleicht infolge Erhöhung der Rührwirkung durch die Molekularbewegung des kolloiden Fermentes; sie wirken also begünstigend auf die Adsorption des Substrates seitens der kolloiden Phase. Das Gleiche bezieht sich jedoch auch auf die Aminosäuren, die demzufolge von der kolloiden Fermentphase festgehalten werden und die Nachdiffusion des Substrates immer stärker hemmen. Bei Überschreitung einer optimalen [H˙] werden daher die gleichen Zeitintervallen entsprechenden Umsätze x kleiner. Das Optimum der [H˙] ist somit in einer „A d s o r p t i o n s v e r d r ä n g u n g" zu suchen. Es ergibt sich daher von selbst, daß die individuellen Eigenschaften sowohl des Substrates als auch dessen Spaltprodukte für die Lage des Optimums maßgebend sein müssen (vgl. Kurventafel u. Tabelle S. 575). Erst bei sehr starken Aciditäten und Alkalitäten spielt die Fermentzerstörung eine entscheidende Rolle, sofern die Reaktionsdauer nicht zu stark ausgedehnt wird. (Siehe weitere Angaben S. 581.)

Waentig und *Steche*[1]) fanden bei der K a t a l a s e w i r k u n g gleichfalls Verhältnisse, die für eine A d s o r p t i o n s k a t a l y s e der Peroxydzersetzung sprechen, im Sinne des von *Bodenstein* und *Stock* (S. 551) gegebenen Gedankenganges. Es wird nach ihren Beobachtungen sowohl das Fermentsubstrat, als auch der entbundene Sauerstoff durch das kolloide Ferment adsorbiert. Weil nun der Sauerstoff nachgewiesenermaßen hemmend wirkt, müssen die Bedingungen so liegen, daß dieses Gas das Ferment mit einer schwer diffusiblen Schicht umgibt und die Diffusion des Peroxyds nach der wirksamen kolloiden Fermentphase verhindert.

[1]) *Waentig* und *Steche*, Zeitschr. f. physiol. Chemie 79, [illegible] (1912).

Die Autoren sagen über diesen Gegenstand folgendes aus:

„Wenden wir nun die Erkenntnis, daß bei der fermentativen Hydroperoxydzersetzung Adsorptionsvorgänge der geschilderten Art entscheidend in den Mechanismus der Reaktion eingreifen, auf die beschriebenen Fermentversuche an, so ist nach obigem zunächst der bisher unerklärbare so häufig beobachtete absteigende Gang ohne weiteres verständlich. Eine geringe Überlegung lehrt auch, daß bei höherer Peroxydkonzentration der Ablauf der Reaktion insgesamt langsamer erfolgen, die Konstanz der K-Werte aber eine gerade häufig bessere sein wird. Ebenso scheint die für die Reaktion so außerordentlich charakteristische schwere Reproduzierbarkeit der Versuche eine sehr gute Erklärung zu finden. Denn da der Reaktionsverlauf nach obigem von dem Adsorptionsvermögen des Ferments mitbestimmt wird und letzteres wieder durch zahlreiche, durchaus nicht kontrollierbare Faktoren beeinflußt werden kann, so erklären sich die Schwankungen nicht nur in Hinsicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch mit Hinsicht auf den Reaktionsverlauf ganz von selbst. Diese Veränderlichkeit im Reaktionsverlaufe ergibt sich jedoch nicht nur durch das jeweilig veränderliche Adsorptionsvermögen des Fermentes, sondern auch durch die Tatsache, daß die Adsorption des inaktivierenden Sauerstoffs von dem Übersättigungsgrade desselben in der Lösung abhängen wird, der natürlich bei ruhender Flüssigkeit von unkontrollierbaren Faktoren bestimmt wird. Die Beobachtung, insbesondere, daß Fermentschwächung durch Altern gleichzeitig eine Abnahme des absteigenden Ganges der K-Werte bei der Reaktion zur Folge hat, ebenso wie die abnorme Empfindlichkeit der besonders gereinigten Fermentlösungen werden durchaus verständlich. Wir haben nach ihrer Darstellung in den Fermentlösungen stets mit Verunreinigungen unbestimmter Natur und Menge zu rechnen, die selbst adsorbiert werden und dadurch Aktivität und Reaktionsverlauf modifizieren können. Ebenso erklärlich ist die Tatsache, daß bei längerem Verfolgen der Reaktion das Ferment im allgemeinen sich schließlich nur noch wenig oder eventuell gar nicht mehr, auch bei wechselndem Peroxydgehalt des Reaktionsgemisches, ändert. Allmählich wird sich ein durch den erreichbaren Übersättigungsgrad der Lösung geregeltes Adsorptionsgleichgewicht einstellen. Bleibt man bei der Annahme einer Adsorptionsverdrängung, so geht aus der Tatsache, daß im allgemeinen das Ferment in verfolgbarer Zeit nicht auf die Aktivität 0 heruntergeht, hervor, daß die Adsorptionsverdrängung nie eine vollständige werden kann. Endlich läßt sich die Tatsache, daß die K-Werte bei hoher Temperatur eine bessere Konstanz aufweisen, mit der Auffassung in Einklang bringen, daß es Adsorptionsvorgänge sind, die den Gang verursachen. Wir wissen, daß die Adsorption gelöster Stoffe im allgemeinen mit wachsender Temperatur abnimmt. Hier, wo es sich um die Adsorption eines gelösten Gases handelt, wird diese Tatsache um so mehr hervortreten als auch die Löslichkeit des Gases mit steigender Temperatur kleiner wird. Bei Fermenten mit geringem Adsorptionsvermögen (kleiner Gang) wird also bei hoher Reaktionstempe-

ratur der für die Adsorptionsreaktion charakteristische aufsteigende Gang hervortreten.

Es erklären sich also die Eigenschaften des Blutferments ziemlich ungezwungen durch Berücksichtigung der Adsorptionseigenschaften desselben und man wird diese Annahme deshalb auch für die anderen Katalasen, insbesondere für die aus Raupen und Puppen isolierte machen können, soweit sich diese in ihrem Verhalten dem Blutferment anschließen. Aus dem besonders großen Gange wird man hier auf ein besonders starkes Adsorptionsvermögen zu schließen haben, das wiederum mit der überhaupt auffallend starken Aktivität dieses Ferments in Beziehung zu stehen scheint.

Wird die Spaltungsreaktion von Polypeptiden durch Hefesaft infolge verminderter Reaktionsgeschwindigkeit, z. B. bei Anwendung von Hefesäften geringer Aktivität, auf mehrere Stunden ausgedehnt, so macht sich die Fermentzerstörung geltend und wir erhalten einen selbst in saurer Lösung stark sinkenden Gang der Konstanten erster Ordnung. Die folgenden, nach der optischen Methode durchgeführten Versuche geben einen Beleg für diese Verhältnisse:

1. Versuch. 18°.
5 cm^3 Glycyl-l-leucin etwa 4 $^0/_0$
4 „ Hefemazerationssaft
1 „ NaCl 7 $^0/_{00}$

t (Min.)	α^0	(a—x)	K
0	—0·72°	—	
30	0·62	—0·57°	0·0077
60	0·52	0·47	0·0071
90	0·44	0·37	0·0074
120	0·39	0·31	0·0070
210	0·32	0·22	0·0056

2. Versuch. 18°.
5 cm^3 Glycyl-l-leucin
2 „ Hefemazerationssaft
3 „ NaCl 7 $^0/_{00}$

t (Min.)	α^0	(a—x)	K
0	—0·72°	—	—
30	0·61	—0·58°	0·0072
60	0·53	0·48	0·0067
90	0·46	0·39	0·0068
120	0·40	0·32	0·0067
210	0·31	0·21	0·0058

3. Versuch. 18°.
5 cm^3 Glycyl-l-leucin
1 „ Hefemazerationssaft
4 „ NaCl 7 $^0/_{00}$

t (Min.)	α^0	(a—x)	K
0	—0·73°	—	—
30	9·64	—0·62°	0·0054
60	0·58	0·54	0·0050
90	0·51	0·46	0·0051
120	0·49	0·43	0·0044
210	0·38	0·29	0·0044

Alle jene Reaktionen, in welchen sich der hemmende Einfluß der Reaktionsprodukte in der oben gezeigten Weise geltend macht, geben somit das Bild einer negativen Autokatalyse, d. h. eines Kontaktvorganges, bei welchem die Kontaktsubstanz im Laufe der chemischen Reaktion durch die Reaktionsprodukte zerstört wird. Auf die Kinetik solcher Vorgänge wurde bereits S. 491 eingegangen.

e) Die Inaktivierung des Fermentes durch seine irreversible Änderung.

Eine große Zahl von Versuchen zeigt, daß die Fermente schon an und für sich recht unbeständige, d. h. vergängliche Stoffe sind und auch ohne besondere Einflüsse durch gewisse, in den durch sie beförderten chemischen Reaktion beteiligte Stoffe, mehr oder weniger rasch zugrunde gehen. Ja, bei vielen Fermenten geht dieser irreversible Zerstörungsvorgang so rasch vor sich, daß er einerseits innerhalb recht kurzer Zeitintervalle nachweisbar ist, andrerseits infolge dieses Sachverhaltes die katalytisch beschleunigte Reaktion wesentlich beeinflussen kann.

So fand *Tammann*[1]) bei seinen Untersuchungen über das Emulsin, daß dieses Ferment auch ohne Anwesenheit des Substrates, sozusagen ganz von allein inaktiviert wird und daß dieser freiwillige Zerfall des Emulsins die eigentliche katalytisch beförderte Reaktion dadurch beeinflußt, daß er neben der letzteren, als Begleiterscheinung, vor sich geht. Hierdurch erklärt *Tammann* die Einstellung von sogen. „falschen Gleichgewichten", d. h. von Reaktionsstadien, die ein chemisches Gleichgewicht vorzutäuschen befähigt sind und damit die Definition der wahren Katalyse als einen ausschließlich kinetisch veränderten Vorgang, erschüttern könnten.

Tammann fand sogar die bemerkenswerte Tatsache, daß die Reaktionsordnung des freiwilligen Fermentzerfalles monomolekular ist und sich mit der Temperatur ähnlich verändert wie gewöhnliche chemische Prozesse, denen ja sehr rasch steigende Geschwindigkeiten entsprechen.

Solche freiwillige Inaktivierungen von Kontaktsubstanzen wurden auch bei außerhalb des Fermentgebietes stehenden katalytischen Agenzien wiederholt nachgewiesen, insbesondere beim kolloiden Platin und kolloiden Silber.

Fassen wir die Möglichkeit einer freiwilligen Fermentinaktivierung ins Auge, so wird sich dieser Fall kinetisch nach dem von *Tammann* gegebenen Gedankengange folgendermaßen behandeln lassen.

Die gewöhnliche Differentialgleichung einer katalytisch beschleunigten Reaktion ist, wie wir wissen:

$$v = \frac{dx}{dt} = K(a-x).(F),$$

wo (F) die vorhandene Fermentkonzentration bedeutet, der nach der Theorie die Reaktionsgeschwindigkeit proportional sein muß. Wenn (F) als dauernd konstant vorausgesetzt wird, darf es selbstverständlich fortbleiben, da ein konstanter Faktor in K mit übergeht. Dagegen muß (F) berücksichtigt werden, sobald es sich mit der Zeit verändert. Es sei diese Änderung monomolekular, wie dies *Tammann* in der Tat feststellen konnte. Wenn (F) die zur Zeit 0 vorhandene Fermentkonzentration ist, nach der Zeit t dagegen y inaktiviert wurde, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit

[1]) *Tammann*, Zeitschr. f. physikal. Chemie. **18**. 426 (1895).

$$v = \frac{dx}{dt} = K_1 (a - x)(F - y) \quad \ldots \quad 1)$$

Die Inaktivierungsreaktion selbst besitzt die Gleichung

$$\frac{dy}{dt} = K_F (F - y)$$

und integriert:

$$K_F = \frac{1}{t} \ln \frac{F}{(F - y)} \quad \ldots \quad 2)$$

Aus 2) ergibt sich für

$$(F - y) = F . e^{-K_F t},$$

welcher Wert in die Differentialgleichung 1) substituiert zur Gleichung

$$v = \frac{dx}{dt} = K_1 (a - x) . F . e^{-K_F t} \quad \ldots \quad 3)$$

führt, oder aber

$$\frac{dx}{a - x} = K_1 . F . e^{-K_F t} . dt \quad \ldots \quad 4)$$

Die Integration dieser Gleichung erfolgt auf folgendem Wege. Zunächst ist

$$\int \frac{dx}{a - x} = \int K_1 . F . e^{-K_F t} . dt.$$

Setzen wir $(a - x) = y$, so wird

$$dx = -dy,$$

daher

$$\int -\frac{dy}{y} = -\ln y = -\ln (a - x).$$

Folglich wird

$$-\ln (a - x) = \int K_1 . F . e^{-K_F t} . dt = K_1 . F . \int e^{-K_F t} . dt \quad \ldots \quad 5)$$

Nun setzen wir die Exponenten

$$-K_F t = z,$$

woraus folgt, daß

$$-K_F . dt = dz$$

und

$$dt = -\frac{dz}{K_F}.$$

In Gleichung 5) eingesetzt:

$$-\ln (a - x) = -K_1 . F . \int e^z . \frac{dz}{K_F} = -\frac{K_1}{K_F} . F . \int e^z \, dz$$

Demnach ist

$$\ln (a - x) = \frac{K_1}{K_F} . F . e^z + C$$

oder

$$-\ln (a - x) = -\frac{K_1}{K_F} . F . e^{-K_F t} + C$$

Da aber zu Beginn der Reaktion der Zeit $t = 0$ und $x = o$ entspricht, erhalten wir

$$-\ln a = \frac{K_1}{K_E} . F + C.$$

Die beiden letzten Gleichungen ergeben nach der Subtraktion

$$\ln \frac{(a - x)}{a} = - \frac{K_1}{K_E} . F (1 - e^{-K_E \cdot t}) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 6)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung 6) kann man die Menge des nach der Zeit t durch das Ferment gespaltenen Substrates x berechnen, wenn a, F, K_1 und K_E für die Temperatur, bei der die Reaktion vor sich geht, bekannt sind.

Es sei nun der spezielle Fall ins Auge gefaßt, wo die Zeit $t = \infty$ (d. h. die Versuche wurden auf mehrere Tage ausgedehnt, s. folgende Tabelle) ist, ferner werde angenommen, daß die Hydrolyse des Substrates in wässeriger Lösung ohne Ferment praktisch $= 0$ ist. Dann wird in der Gleichung

$$\ln \frac{a - x}{a} = - \frac{K_1}{K_E} . F, \text{ oder}$$

$$x = a - a e^{-\frac{K_1}{K_E} . F} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 7)$$

Läßt man daher auf gleiche Substratmengen (somit bei gleichen a-Werten) verschiedene Fermentmengen einwirken, so bewegen sich die Umsatzwerte x zwischen 0 (wenn nämlich $F = 0$ und damit $e^{-\frac{K_1}{K_E} . F} = 1$ wird) und a (für $F = \infty$). Da nun die Fermentmenge allmählich zerstört wird, muß die Reaktion früher oder später zum Stillstand kommen, bevor noch das ganze Substrat umgesetzt wurde. Man bezeichnet diesen Punkt als „falsches Gleichgewicht".

Tammann hat den fermentativen Endzustand („falsches Gleichgewicht") der Spaltungsreaktion von Salizin (3·007%ige Lösung) mit verschiedenen Emulsinmengen berechnet und gefunden, daß die Reaktion um so eher zum Stillstand kommt, je höher die Temperatur ist, z. B.:

Emulsinmenge in *g*	Gespaltene Salizinmenge in %			Temp.
	72 Stunden	104 Stunden	148 Stunden	
0·250	63·4	65·1	65·4	65°
0·125	48·3	50·2	50·4	
0·0312	16·4	17·0	16·8	
	45 Stunden	86 Stunden	166 Stunden	
0·250	(101·2)	99·2	—	45°
0·125	97·5	97·5	(100·2)	
0·0156	59·3	65·7	67·6	
	45 Stunden	93 Stunden	334 Stunden	
0·250	96·5	98·0	100·2	26°
0·125	96·5	97·5	99·6	
0·0156	85·8	92·1	98·0	

(Weiteres siehe unter Temperatureinfluß auf Fermentvorgänge.)

Die obige Gleichung

$$\ln \frac{a-x}{a} = \frac{K_1}{K_1} F$$

sagt uns, daß z. B. bei a = 100

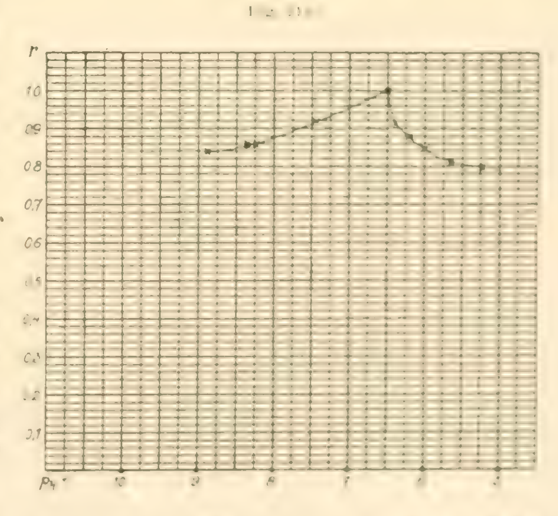
$$\frac{1}{F} \cdot \ln \frac{100-x}{100} = \text{konstant} = C$$

sein muß, vorausgesetzt, daß man bei gleicher Temperatur spaltet. Die nachfolgende Tabelle *(Tammanns)* enthält die Ergebnisse, welche die Untersuchung dieser Frage ergab:

	t = 26°		t = 45°		t = [illegible]	
F	x	−C	x	−C	x	−C
0·25	—	—	—	—	50·3	1·8
0·125	—	—	—	—	33·5	2·4
0·062	—	—	—	—	16·9	2·9
0·031	—	—	—	—	5·7	2·6
0·0156	—	—	78·0	42	—	—
0·0078	—	—	63·5	56	—	—
0·0039	70·7	135	—	—	—	—
0·00195	66·2	137	26·4	68	—	—
0·00097	42·3	242	14·3	69	—	—
0·00048	25·2	242	—	—	—	—
0·00024	9·5	263	—	—	—	—

Mit wachsender Fermentkonzentration nehmen die Werte der Konstanten C offenbar ab, insbesondere bei 26°, weniger bei höheren Temperaturen. *Tammann* führt diese Erscheinung teils auf die zerstörende Wirkung von Bakterien auf das Ferment zurück, teils auch auf die verzögernde Wirkung, die von den Spaltprodukten des Salizins auf die Reaktion ausgeübt wird.

Fig. 210.



Einen irreversiblen Fermentzerfall stellten auch *Abderhalden* und *Fodor* bei der Peptase des Hefeauszuges fest, und zwar in Abhängigkeit von der [H·] der Lösung. Es ergab sich, daß die Aktivitätsabnahme sich bei konstanter Temperatur (2[illegible]°) und Zeitdauer (60′) mit der Azidität bedeutend ändert. Die obige Kurve (Fig. 210) veranschaulicht diese Abhängigkeit. Die Ordinaten stellen die

relativen Wirkungsgrade (r) vor im Vergleich zum Wirkungsgrad bei p_H = ca. 6·750, wo die Beständigkeit des Fermentes am größten ist und seine Wirkung mit 1 bezeichnet wurde.

Die Kurve zeigt, daß das Ferment gegenüber Säure bedeutend empfindlicher ist, als einem Überschuß von (OH)-Ionen gegenüber: eine Erhöhung der H·-Konzentration um einen halben Exponenten bedingt den gleichen Rückgang in der Wirksamkeit wie die Steigerung der OH'-Konzentration um etwa 2·5 Exponenten. Unter besonders ungünstigen Bedingungen (Zeitdauer über 60 Min., Azidität $p_H < 6$ usw.) wird man infolge der merkbaren Fermentzerstörung keine Reaktion erster Ordnung erwarten können, und man findet in der Tat einen absteigenden Gang der Konstanten in den oben angegebenen Versuchen (S. 581).

f) Die Abhängigkeit der Fermentreaktionen, sowie der Fermentzerstörung von der Temperatur. Das Temperaturoptimum.

Während die Gleichgewichtskonstante von der Temperatur bei geringer Wärmetönung nur wenig abhängig sein kann, ist der Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante beträchtlich. In den meisten Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher ein chemischer Vorgang dem Gleichgewichte zustrebt, bei einer Temperaturerhöhung um 10° verdoppelt oder verdreifacht (Regel von *van't Hoff*):

$$\text{Temperaturkoeffizient} = \frac{K_{t+10}}{K_t} = 2 \text{ bis } 3.$$

Im allgemeinen gilt diese Regelmäßigkeit auch für fermentative Vorgänge, obgleich hier auch höhere Temperaturkoeffizienten vorkommen. Diese letzteren gelten aber nur für bestimmte beschränkte Temperaturintervalle, weil der Geschwindigkeitszuwachs pro Grad abnimmt, wenn die Temperatur steigt. Infolgedessen hat man nach viel allgemeiner gültigen Gesetzmäßigkeiten geforscht und als solche hat sich die Gleichung

$$K_2 = K_1 \,.\, e^{\frac{\mu}{R} \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \,.\, T_2}\right)} \quad \text{oder} \quad \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\mu}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \,.\, T_2}$$

herausgestellt. In dieser von *Arrhenius* abgeleiteten Formel, die einen recht genauen Ausdruck für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur vorstellt, bedeuten K_2 und K_1 die der absoluten Temperatur T_2 und T_1 entsprechenden Reaktionskonstanten erster Ordnung; R ist die Gaskonstante, e die Basis der natürlichen Logarithmen (S. 309). Aus diesen teils bekannten (e, R, T_2 und T_1), teils ermittelbaren Größen (K_2 und K_1) läßt sich die *Arrhenius*sche Konstante μ ohne weiteres berechnen. Die physikochemische Bedeutung derselben fand oben eine Erklärung (dort ist für $\frac{\mu}{R} = A$ gesetzt).

Beispiele:

Katalase *(Senter)*:

Temperatur	K		K	
0°	0·0120	I. Versuch	0·0192	II. Versuch
10°	0·180		0·0294	

Hieraus ergibt sich:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1·50.$$

Für μ berechnet sich aus diesen Daten der Wert 6100.
Bredig fand für kolloides Platin als Katalysator $\mu = 11800$.

Invertin *(Tammann)*:

Temperatur	K	μ	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
0°	18	14500	2·47
21°	120	6000	1·40
30·1°	163	5500	1·34
39·8°	216	6600	1·39
50°	302		

Mittel: 8150.

Maltase *(Lintner* und *Kröber)*:

10°	1	10600	1·90
20°	1·90	6500	1·44
30°	2·47	5100	1·28
40°	3·58		

Mittel: 7400.

Pepsinspaltung *(Arrhenius)*:

20°	0·36	7800	1·56
25°	0·45	12000	1·95
29·8°	0·62	22800	1·98
36·8°	1·00	8500	1·56
40·9°	1·20		

Mittel: 10250.

Emulsin *(Tammann)*:

0°	1	13400	2·31
20·5°	5·6	17200	2·62
30°	14·0	7600	1·49
40·2°	21·0	7300	1·44
50·3°	30·5		

Mittel: 11400

usw.

Man wird die Temperatureinflüsse auf Fermentreaktionen immer nur innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls studieren können, welches

bei biochemischen Vorgängen in der Regel zwischen 0° und 60° liegt. Jedenfalls werden die allermeisten Fermente bei 70° äußerst rasch irreversibel zerstört.

Wie schon weiter oben (S. 582) ausgeführt wurde, ist die Geschwindigkeit, mit welcher ein bestimmtes Ferment mit fortschreitender Erhöhung der Temperatur zerstört wird, mathematisch definierbar. Man gewinnt dadurch einen Begriff von der Stabilität des Fermentes in der wässerigen Lösung, ferner kann man den Einfluß verfolgen, den eine Änderung der ($H^{\cdot}$) auf diesen Widerstand gegen Temperaturerhöhung auszuüben imstande ist.

Tammann[1], ferner später *Madsen*[2] waren die ersten, die den Befund gemacht haben, daß der Zersetzungsvorgang bei einem Fermente bei einer bestimmten, konstanten Temperatur ein sehr einfaches Bild besitzt, nämlich das einer monomolekularen Reaktion. Die K-Werte stellen eine logarithmische Funktion von y, den zu bestimmten Zeiten t zersetzten Fermentmengen dar. War die ursprüngliche Fermentkonzentration = E, so ist die Zersetzungsgeschwindigkeit

$$\frac{dy}{dt} = K_e (E - y) \text{ und } K_e = \frac{1}{t} \ln \frac{E}{E - y}.$$

K_e nennt *Euler* die Inaktivierungskonstante des Fermentes. *Euler*[3] studierte die Inaktivierung des Invertins und fand, daß dieselbe im Temperaturintervall 0–30° beinahe Null und selbst bei 50° kaum merkbar ist, vorausgesetzt, daß die Lösung keinen Überschuß an OH'-Ionen enthält, gegen die dieses Ferment gleich den anderen kohlehydratspaltenden Fermenten eine außergewöhnlich große Empfindlichkeit aufweist. K_e ist also unter diesen günstigen Umständen beinahe = 0. *Euler* hat die Inaktivierungskonstanten für verschiedene Temperaturen bei Invertin nach folgender Methode ermittelt: Man gewinnt eine invertinhaltige Lösung, z. B. Hefeextrakt, und entnimmt davon 2 Proben von gleicher *cm*³-Zahl. Man hat folglich ursprünglich in beiden die gleiche Fermentkonzentration (E). Mit der einen Probe macht man einen Inversionsversuch bei etwa 20° und berechnet aus dem Verlauf des Versuches die Geschwindigkeitskonstante K_0 nach der bekannten Gleichung:

$$K_0 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}.$$

Die zweite Probe des Hefeextraktes wird 40 Minuten lang auf eine bestimmte Temperatur, z. B. 60°, erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wird nun auf 20° abgekühlt und in gleicher Weise wie zuvor die Konstante der Inversion mit diesem abgekühlten Saft ermittelt. Diese sei K_1. Dann ist die Konstante der Zersetzungsgeschwindigbeit bei 60° (Inaktivierungskonstante)

[1]) S. S. 582.

[2]) *Arrhenius,* Immunochemie. Leipzig 1907.

[3]) *H. Euler* und *Beth af Ugglas,* Zeitschr. f. physiol. Chemie. **65**. 124 (1910).

$$K_\varphi = \frac{1}{30} \ln \frac{K_0}{K_t}$$

Man gelangt zu dieser Formel aus dem obigen Ausdruck $K = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}$, wenn man annimmt, daß die Konstante der Inversionsgeschwindigkeit mit der vorhandenen Fermentmenge genau proportional ist, zu welcher Annahme man beim Invertin berechtigt ist.

In K_φ hat man also ein exaktes Maß für die Stabilität des Fermentes, bezogen auf eine bestimmte Temperatur. Ermittelt man sodann K_φ für eine Reihe von Temperaturen, so kann man mit Hilfe der *Arrhenius*schen Formel (S. 586) die Änderung von K_φ mit der Temperatur, d. h. die Konstante μ berechnen. *Euler* und *Ugglas* erhielten folgende tabellarisch zusammengestellten Werte. Zunächst haben sie K_φ für 60° und 65° bestimmt und fanden $K_\varphi (60°) = 40$ und $K_\varphi (65°) = 198$. Aus diesen ergibt sich

$$198 = 40 \cdot e^{\frac{\mu}{R} \cdot \frac{65-60}{65 \cdot 60}}, \text{ oder } \ln 198 - \ln 40 = \frac{\mu}{R} \cdot \frac{65-60}{65 \cdot 60}$$

und für μ erhält man den Wert 72000. Mit Hilfe dieser Zahl läßt sich der Wert von K_φ für die anderen Temperaturen bereits berechnen. So wurde denn auch das berechnete K_φ in der dritten Kolumne der Tabelle angegeben; die zweite Kolumne enthält die entsprechenden gefundenen Werte. Die erste Kolumne wieder zeigt uns die Werte der Inversionskonstanten bei den bezüglichen Temperaturen an. Da die Übereinstimmungen nicht gerade glänzend sind, so wurde dieser Versuch nicht etwa als klassisches Beispiel hingestellt, sondern um ein Bild dessen zu geben, wie man Versuche dieser Art ausführt und welche Überlegungen dazu führen. Die Ursache der mangelhaften Übereinstimmung ist offenbar darin zu suchen, daß die Zerstörung des Invertins kein ganz einfacher Vorgang ist oder, wie sich die Autoren ausdrücken: „. . . . . daß sich bei der Inaktivierung der Invertase ein Einfluß geltend macht, der bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen nicht auftritt."

Konzentration der H·-Ionen: 10^{-5}	$K \cdot 10^4$	$K_\varphi \cdot 10^4$ gef.	$K_\varphi \cdot 10^4$ ber.
Inversion mit frischem Hefesaft	265, 276		—
„ „ 120 Minuten auf 50 erwärmten Saft	237, 244	4	1.4
„ „ 60 „ „ 55 „ „	225	13	7.7
„ „ 30 „ „ 57 „ „	236	19	15
„ „ 30 „ „ 60 „ „	[illegible]	40	40
„ „ 30 „ „ 62 „ „	157	78	[illegible]
„ „ 30 „ „ 65 „ „	69	198	198

Viel schöner ist die Übereinstimmung in den Versuchen von *Madsen* und *Walbum* über die Zerstörung des Labfermentes. Dieser Vorgang ist eindeutig monomolekular. Das Lab wurde in einer 2%igen Lösung angewendet:

Temp.	K_e gef.	K_e ber.
44·51	0·0127	0·011
46·04	0·0231	0·022
47·55	0·039	0·0414
48·57	0·0646	0·0647
49·12	0·072	0·0836
49·6	0·101	0·102

für μ ergibt sich $= 89130$.

Der Einfluß der Temperatur, d. h. auch die Stabilität des Labfermentes ist durch den ziemlich hohen Wert für μ gekennzeichnet. In Gegenwart von Natriumhydroxydspuren ist die Zerfallsgeschwindigkeit bedeutend erhöht.

In der folgenden Tabelle seien einige biochemisch interessante μ-Werte, wie sie in *Arrhenius'* Immunochemie angegeben sind, zusammengestellt:

Rohrzuckerinversion (mit Säure)	= 25600
Zersetzung von trockenem Emulsin	26300
„ „ Emulsin in 0·5%-Lösung	45000
„ „ Trypsin „ 2% „	62000
„ „ Pepsin „ 2% „	75000
„ „ Lab „ 2% „	90000
„ „ Rizinuslipase „ 2- „	26000

Unter diesen Fermenten ist also das Lab weitaus das empfindlichste.

Die erste Zeile dieser Tabelle gibt uns den μ-Wert bei der Rohrzuckerinversion mit verdünnten Säuren an. *Euler* hat nun die Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit von der Temperatur bei der Rohrzuckerinversion durch Invertin gemessen.

H·-Konzentration	K		K		μ	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
10^{-6}	0·00101	1°	0·0032	18°	11000	2·0
$3 . 10^{-5}$	0·00148		0·0047			
10^{-7}	0·0027	0°	0·0070	20°	7640	1·6
$5 . 10^{-5}$	0·00160		0·0062		10860	2·0
10^{-5}	0·0036		0·0133		11000	2
10^{-4}	0·00124	1·5°	0·0047	20°	8040	
10^{-6}	0·00117		0·0047		8040	
10^{-5}	0·0036	0°	0·0133	20°	11000	

Zwischen 0° und 20° besitzt somit die Konstante K der Inversionsgeschwindigkeit den Wert 11000 ± 200, und zwar für Lösungen, deren H·-Ionengehalt zwischen 10^{-6} und 10^{-4} liegt, übereinstimmend mit den schon früher (S. 561) mitgeteilten Befunden *Sörensens*. Sowohl die Inversionsgeschwindigkeit, als auch ihre Abhängigkeit von der Temperatur, ferner, wie wir sehen konnten, auch die Stabilität des Invertins sind im hohen Grade von der Menge der anwesenden H·-Ionen abhängig, eine ganz allgemein giltige Erscheinung.

Es ist sehr auffallend, wie groß der Unterschied der μ-Werte bei der Rohrzuckerinversion mit Säuren und Invertin ist (25600 und 11000). Daher ist auch der Temperaturkoeffizient $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ bei der Fermentreaktion bedeutend kleiner als bei der Säurekatalyse. Die Erklärung dieser Erscheinung ist nicht sehr leicht, letztere scheint aber ziemlich allgemein zu sein: Wenn ein Vorgang durch Säuren katalytisch beschleunigt wird, so wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur stets schneller als bei der Katalyse des gleichen Vorganges mit einem Ferment. *Euler* schreibt die Schuld an dieser Verzögerung dem Fermente zu, das mit steigender Temperatur, wenn auch unter einer bestimmten Grenze keine merkbare und irreversible Störung erleidet, dennoch irgendwie beeinflußt wird. Nach *Euler* dürfte es sich vielleicht um eine reversible Änderung handeln, so daß nach erfolgter Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur der Wirkungsgrad wieder regeneriert wird. War allerdings die Temperatur zu hoch, wurde also die Empfindlichkeitsgrenze für das betreffende Ferment überschritten, so macht sich die irreversible und weiter oben besprochene Temperaturzerstörung für das Ferment geltend. Der wahre Grund dieses Verhaltens wird aber auch hier wahrscheinlich in der heterogenen Beschaffenheit des Fermentsystems zu suchen sein, sowie im Vorwalten von Adsorptionsvorgängen.

Nach dem Gesagten ergibt sich das Temperaturoptimum der Fermentreaktionen als die Resultierende zweier Kräfte, deren eine eine aufsteigende, deren andere hingegen eine fallende Wirkung nach sich zieht. Die erstere kommt durch den beschleunigenden Einfluß der Temperaturerhöhung auf chemische Reaktionen im allgemeinen zustande, die zweite dagegen durch die bei höheren Wärmegraden immer bedeutender zunehmende Fermentzerstörung. Ebenso wie das auf S. 586 dargestellte Optimum der Wasserstoffionenkonzentration, ergibt sich das Temperaturoptimum als der Wendepunkt in der Resultierenden zweier Konkurrenzreaktionen. Es werden somit auch hier alle den individuellen Eigenschaften von Fermentsystemen und Substraten, sowie ihren gegenseitigen Beziehungen geltende Betrachtungen angebracht sein.

g) Das chemische Gleichgewicht in heterogenen Systemen.

Der sinkende Gang einer Fermentreaktion kann endlich seinen Grund darin haben, daß der Prozeß an und für sich reversibel ist und sich die Wirkung der Gegenreaktion merkbar macht. Dies führt zu einem Gleichgewichtsstadium. Als echter Katalysator wird das Ferment keinen Einfluß auf die Lage von solchen Gleichgewichten ausüben dürfen, es wird vielmehr die zu diesem Stadium führenden Vorgänge von beiden Seiten her beschleunigen. Die rechnerischen Grundlagen für Fälle dieser Art sind für homogene Systeme bereits S. 506 erörtert worden. Für heterogene

Reaktionssysteme haben wir ein vorzügliches Beispiel in den von *W. Dietz*[1]) gemachten Versuchen, die sich auf Systeme mit dem Schema

$$\text{Alkohol} + \text{Säure} \rightleftarrows \text{Ester} + \text{Wasser}$$

beziehen, und zwar in Gegenwart von Pankreaslipase als katalytische Substanz. Das unlösliche Fermentpräparat bildet hier mit den löslichen Ingredienzien der chemischen Reaktion (Alkohol + Säure, bzw. Ester + Wasser) ein makroheterogenes System, das durch intensive Rührung gleichmäßig erhalten werden kann. Die in der Lösung befindlichen Stoffe diffundieren in die Fermentphase und werden hier infolge der katalytischen Eigenschaften der letzteren miteinander zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsprodukte diffundieren wieder in die Lösung zurück. Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist in den untersuchten Fällen sehr gering gewesen: das Einstellen des Gleichgewichtes erforderte oftmals Tage. Es ist höchst wahrscheinlich, daß dies an der eigentlichen Reaktionsgeschwindigkeit liegt, d. h. daß die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes, mit anderen Worten die Diffusionsgeschwindigkeit, gegenüber der eigentlichen Reaktionsgeschwindigkeit sehr groß ist. Da somit die Reaktion in der Fermentphase stattfindet, so sind die dort herrschenden Konzentrationen maßgebend für die Geschwindigkeitsgleichung. Bedeuten C_S, C_A, C_E und C_W die Konzentrationen von Säure, Alkohol, Ester und Wasser in der Fermentphase, so lautet die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = K_1 . C_A . C_S - K_2 . C_E . C_W,$$

wo K_1 die Geschwindigkeitskonstante der einen, K_2 der Gegenreaktion bedeutet.

Da nun die Änderungen der Konzentrationen von Wasser und Alkohol im Vergleich zu den vorhandenen sehr gering sind, so dürfen wir C_A und C_W als konstant ansehen. Dadurch aber gewinnt unsere Gleichung eine neue Form, nämlich:

$$\frac{dx}{dt} = K_1' C_S - K_2' . C_E,$$

indem die konstanten Konzentrationen C_A und C_W in den neuen Konstanten K_1' und K_2' enthalten sind.

Endlich müssen wir noch berücksichtigen, daß wir die jeweiligen Konzentrationen experimentell nicht in der Fermentphase, sondern in der Summe Lösung + Fermentphase bestimmen (weil wir eine bestimmte Menge der gerührten Mischung herauspipettieren und z. B. titrieren). Indessen ist die Konzentration in der Fermentphase so gering, daß wir praktisch die der Lösung ermitteln. Nach dem Verteilungssatz wird

$$C_S \text{ (im Ferment)} = \alpha . C_S \text{ (in Lösung)}$$
$$C_E \quad „ \quad „ \quad = \beta . C_E \quad „ \quad „$$

sein. In obige Gleichung eingeführt:

[1]) *W. Dietz*, Zeitschr. f. physiol. Chemie. **52**. 279 (1907).

$$\frac{dx}{dt} = K_1' . \alpha C_S - K_2' . \beta . C_E,$$

oder statt $K_1' . \alpha = K_1$, $K_2' . \beta = K_2$ gesetzt, ergibt sich,

$$\frac{dx}{dt} = K_1 . C_S - K_2 C_E.$$

Ist nun a die Anfangskonzentration der Säure, x die zur Zeit t umgewandelte Menge, so gilt, sofern wir von reiner Säure ausgegangen sind,

$$C_S = (a - x) \text{ und } C_E = x.$$

Folglich ist

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (a - x) - K_2 . x \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

und im Gleichgewichtszustand für $\frac{dx}{dt} = 0$ gesetzt,

$$\frac{K_1}{K_2} = K = \frac{x}{(a - x)}.$$

Bezeichnen wir das x im Gleichgewichtsstadium mit x_1, so ist die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{x_1}{(a - x_1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Integriert man Gleichung 1), so gelangen wir zu folgenden Gleichungen:

$$K_1 = \frac{1}{t} . \frac{x_1}{a} . \ln \frac{x_1}{x_1 - x};$$

$$K_2 = \frac{1}{t} . \frac{(a - x_1)}{a} . \ln \frac{x_1}{x_1 - x};$$

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t} . \ln . \frac{x_1}{x_1 - x}.$$

Gleichungen für die Esterbildung.

Die Differentialgleichung der Esterzersetzung aber lautet analog

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a' - x') - K_1 x',$$

wo a' und x' die entsprechenden Esterkonzentrationen bedeuten. Die Integration ergibt:

$$K_2 = \frac{1}{t} . \frac{x_1'}{a'} . \ln \frac{x_1'}{x_1' - x'};$$

$$K_1 = \frac{1}{t} . \frac{(a' - x_1')}{a'} . \ln \frac{x_1'}{x_1' - x'};$$

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t} . \ln \frac{x_1'}{x_1' - x'}.$$

Gleichungen für die Esterspaltung.

Bei seinen Gleichgewichtsmessungen wählte *Dietz* das System

$$\underset{\text{(Säure)}}{\text{n-Buttersäure}} + \underset{\text{(Alkohol)}}{\text{i-Amylalkohol}} = \underset{\text{(Ester)}}{\text{Amylbutyrat}} + \underset{\text{(Wasser)}}{H_2O}$$

indem er einerseits von einer Esterlösung in Amylalkohol und andrerseits von einer gleich konzentrierten Buttersäurelösung ausging und den End-

Tabelle.

Esterbildung			Esterverseifung			
Fermentmenge	Wasserkonzentration %	Titer in Millimolen pro Liter	Titer in Millimolen pro Liter	Extrapoliertes Gleichgewicht	K	K'
5·01	6·5	50·42 → 10·58	0·00 → 10·00	10·16	4·0	—
5·01	6·5	100·00 → 17·92	0·00 → 15·00	16·25	5·2	—
5·01	6·5	196·30 → 28·75	0·00 → 27·67	27·91	6·0	—
5·01	8	52·24 → 22·39	0·00 → 22·76	22·40	1·3	0·24
5·01	8	100·00 → 31·42	0·00 → 31·34	31·42	2·2	0·26
5·01	8	197·70 → 48·51	0·00 → 44·40	45·10	3·3	0·27
5·01	8	50·64 → 24·43	0·00 → 21·89	22·31	1·3	0·24
5·01	8	100·00 → 32·61	0·00 → 27·89	29·18	2·4	0·29
5·01	8	203·00 → 51·93	0·00 → 44·63	46·77	3·3	0·27
10·02	8	100·00 → 33·58	0·00 → 32·85	32·96	2·03	0·25
5·01	8	100·00 → 32·85		32·85	2·01	0·25

zustand der Reaktion abwartete. Definierte Gleichgewichtszustände stellen sich erst bei einem Wassergehalt des Amylalkohols über 6·5 % ein. Die folgende Versuchstabelle zeigt, daß der praktisch gleiche Gleichgewichtszustand von beiden Seiten her erreicht wird, somit von der Richtung, nach welcher die Reaktion erfolgt, unabhängig ist. Auch ist das Gleichgewicht von der Menge des Fermentes unabhängig. Allerdings ist hier zu berücksichtigen, daß die Dauer der Versuche mehrere Tage in Anspruch nahm und daß bei solchen langsam verlaufenden Vorgängen die Größe der wirksamen Oberfläche nicht erheblich ins Gewicht fallen kann.

Wie man aus der Tabelle ersieht, zeigen die unter sich vergleichbaren Versuche, d. h. jene, deren Wassergehalt gleich bleibt, keine Übereinstimmung der nach der Formel

$$K = \frac{C_E}{C_S}$$

berechneten Gleichgewichtskonstanten (C_W und C_A als konstant angenommen, s. oben). Dagegen zeigen die K-Werte eine gute Konstanz, die nach der Gleichung

$$K = \frac{\sqrt{C_E}}{C_S} = \frac{C_E^{\frac{1}{2}}}{C_S}$$

berechnet worden sind. Das Massenwirkungsgesetz, aus welchem die Formel $K = \frac{C_E}{C_S}$ hergeleitet wurde, findet daher für Systeme dieser Art keine unbedingte Anwendung; statt der Esterkonzentration tritt ihre Wurzel als aktive Konzentration in Wirksamkeit.

Was nun die Geschwindigkeitsmessungen betrifft, so hängt der Reaktionsverlauf in erster Linie von der anwesenden Wassermenge ab, wie dies zu erwarten ist. Ist diese klein (3·5—5·5 %), so ist die Gegenreaktion so gering, daß die nach der monomolekularen Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

berechneten Konstanten eine wahre Konstanz aufweisen.

Als Beispiel diene folgende Tabelle:

3·5 % H_2O			[illegible]		
t[1]	T[2]	K	t	T	K
0·00	100·0	—	0·00	100·00	
2·00	97·06	0·0064	2·00	94·12	0·013
9·57	87·10	0·0062	5·63	87·82	0·010
14·35	80·84	0·0064	10·33	79·38	0·012
24·45	69·74	0·0063	15·17	67·04	0·012
31·88	62·38	0·0063	25·20	52·04	0·012
47·98	48·32	0·0065	32·58	43·18	0·012
55·27	43·56	0·0064	48·83	31·18	0·013
76·67	33·94	0·0060	56·92	[illegible]	0·011
100·42	23·98	0·0062	77·73	[illegible]	0·010
384	8·13	0·0063	385	[illegible]	0·012

[1]) t = Zeit in Stunden.

[2]) T = Titer der Reaktionsflüssigkeit in Millimolen Säure pro Liter.

Dagegen ist die Wirkung der Gegenreaktion deutlich erkennbar, sobald der Wassergehalt zu steigen beginnt. Für diese Fälle, d. h. bei Wasserkonzentrationen über 6·5%, kommen die oben abgeleiteten Gleichungen:

$$K_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x_1}{a} \cdot \ln \frac{x_1}{x_1 - x} \quad \text{und}$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x_1'}{a'} \cdot \ln \frac{x_1'}{x_1' - x'}$$

in Betracht. Diese Werte sind in den folgenden Tabellen berechnet.

6·5% H_2O Esterbildung			5·01 *g* Fermente Esterverseifung		
t	T	K_1	t	T	K_2
0·00	50·42	—	0·00	0·00	—
3·87	46·64	0·0087	5·35	0·92	0·0016
9·18	41·50	0·0094	18·50	2·58	0·0014
12·47	38·33	0·0099	31·37	4·17	0·0015
22·00	32·50	0·0092	66·87	6·67	0·0014
28·00	28·75	0·0095	93·10	6·92	0·0015
35·13	26·83	0·0087	141·03	9·25	
47·48	21·67	0·0091	214·17	10·00	
70·58	16·66	0·0089	∞	10·16	
96·38	14·17	0·0083			
217·25	10·58	0·0091			
∞	10·16				

$$K = \frac{C_E}{C_S} = 4·0; \quad \frac{K_1}{K_2} = 6·0.$$

6·5% H_2O Esterbildung			5·01 *g* Ferment Esterverseifung		
t	T	K_1	t	T	K_1
0·00	100·00	—	0·00	0·00	—
3·90	93·74	0·0072	6·67	2·50	0·0018
10·52	80·83	0·0090	19·73	6·50	0·0018
13·75	77·50	0·0089	32·65	8·08	0·0015
23·32	65·00	0·0084	68·10	12·50	0·0015
29·25	59·17	0·0083	94·30	13·08	0·0016
36·20	53·33	0·0082	142·31	14·00	
47·97	45·00	0·0081	215·50	15·00	
71·68	33·34	0·0081	∞	16·25	
97·57	27·08	0·0076			
380	17·92	0·0082			
∞	16·25				

$$K = \frac{C_E}{C_S} = 5·2; \quad \frac{K_1}{K_2} = 5·1.$$

6·5% H_2O Esterbildung			[illegible] Esterspaltung		
t	T	K_1	t	T	K_2
0·00	196·30	—	0·00	[illegible]	—
3·13	186·60	0·0073	6·83	[illegible]	[illegible]
10·45	165·90	0·0072	19·73	10·83	[illegible]
13·78	158·30	0·0070	26·70	[illegible]	[illegible]
23·35	138·30	0·0068	32·75	15·67	[illegible]
28·68	126·70	0·0070	45·11	18·33	[illegible]
36·23	112·90	0·0071	68·22	20·83	[illegible]
48·00	96·25	0·0070	94·31	23·33	[illegible]
71·65	70·00	0·0072	215·50	27·08	[illegible]
97·33	56·24	0·0068	385	27·67	
398	28·75	0·0071	∞	27·91	
∞	27·91				

$$K = \frac{C_E}{C_S} = 6·0; \quad \frac{K_1}{K_2} = 5·0.$$

Bei 8% Wassergehalt ist die Gegenreaktion noch erheblicher, wie die folgenden Tabellen zeigen, geht hier die Esterbildung noch viel weniger weit vor sich. Die K_1- und K_2-Werte verhalten sich recht befriedigend konstant. Die Bedeutung der K_1- und K_2-Werte, sowie ihrer Quotienten wird weiter unten mitgeteilt.

8% H_2O Esterbildung				[illegible] Esterspaltung			
t	T	K_1	K_1'	t	T	K_2	K_2'
0·00	52·24	—	—	0·00	0·00	—	—
1·03	50·75	0·012	0·013	4·38	4·48	[illegible]	[illegible]
1·98	48·51	0·017	0·018	8·03	8·57	0·0112	0·084
4·00	45·52	0·016	0·018	17·18	14·18	0·0108	0·079
6·98	42·38	0·014	0·016	24·53	15·67	[illegible]	[illegible]
11·00	36·94	0·016	0·019	90·00	22·76	0·0101	0·076
15·98	31·72	0·018	0·022	∞	22·40		
25·47	27·46	0·017	0·021				
97·50	22·39	0·016	0·018				
∞	22·40						

$$\frac{K_1}{K_2} = 1·6; \quad \frac{C_E}{C_S} = 1·5.$$

$$\frac{K_1'}{K_2'} = 0·24; \quad \frac{C_E^{2}}{C_S} = 0·24$$

8% H_2O Esterbildung				5·01 *g* Ferment Esterverseifung			
t	T	K_1	K_1'	t	T	K_2	K_2'
0·00	100·00	—	—	0·00	0·00	—	—
1·98	94·04	0·014	0·014	3·63	5·60	0·0075	0·074
4·00	88·22	0·014	0·016	7·60	10·82	0·0077	0·075
6·98	80·60	0·014	0·018	16·77	17·54	0·0064	0·066
11·55	67·90	0·016	0·017	24·05	22·02	0·0070	0·067
14·98	62·69	0·016	0·018	89·30	31·34	0·0072	0·070
25·10	48·88	0·016	0·016	∞	31·42		
96·95	31·72	0·015	0·017				
∞	31·42						

$$\frac{K_1}{K_2} = 2{\cdot}1; \quad \frac{C_E}{C_S} = 2{\cdot}2;$$

$$\frac{K_1'}{K_2'} = 0{\cdot}24; \quad \frac{C_E^{1/2}}{C_S} = 0{\cdot}26.$$

8% H_2O Esterbildung				5·01 *g* Ferment Esterverseifung			
t	T	K_1	K_1'	t	T	K_2	K_2'
0·00	197·70	—	—	0·00	0·00	—	—
1·58	187·40	0·015	0·016	2·95	6·86	0·0055	0·076
4·00	177·60	0·012	0·012	7·20	13·44	0·0049	0·068
7·00	160·80	0·013	0·014	16·40	24·25	0·0046	0·065
10·40	147·00	0·013	0·014	23·65	30·23	0·0045	0·063
15·05	126·50	0·014	0·015	45·07	40·30	0·0047	0·063
24·48	98·51	0·014	0·016	88·83	44·40	0·0048	0·067
31·30	88·06	0·014	0·015	∞	45·90		
96·30	48·51	0·014	0·015				
∞	45·90						

$$\frac{K_1}{K_2} = 3{\cdot}4; \quad \frac{C_E}{C_S} = 3{\cdot}3;$$

$$\frac{K_1'}{K_2'} = 0{\cdot}23; \quad \frac{C_E^{1/2}}{C_S} = 0{\cdot}27.$$

Recht vielsagend ist die Abhängigkeit der Konstanten von der Anfangskonzentration der Säure. Während nämlich die Konstante K_1 der Esterbildung von dieser so gut wie unabhängig ist, zeigt die Konstante K_2 der Esterverseifung eine weitgehende Änderung mit der Anfangskonzentration des Esters. Nehmen letztere im Verhältnis 1 : 2 : 4 zu, so sinken

die K_2-Werte ungefähr wie $\sqrt{1} : \sqrt{2} : \sqrt{4}$, d. h. wie ca. 1 : 1,4 : 2. Demnach ist die Geschwindigkeit der Esterverseifung in jedem Zeitteilchen proportional der Quadratwurzel aus der Esterkonzentration

$$\frac{dx}{dt} = K_2' \cdot x^{\frac{1}{2}}.$$

Diese experimentell festgestellte Tatsache ergibt ganz neue Unterlagen für die Kinetik des Gesamtvorganges, dessen Verlauf offenbar der folgenden Differentialgleichung gehorchen wird:

$$\frac{dx}{dt} = K_1'(a-x) - K_2' \cdot x^{\frac{1}{2}} \quad \ldots\ldots \quad 1)$$

Für das Gleichgewicht wird

$$\frac{dx}{dt} = 0$$

$$\text{und } K = \frac{K_1'}{K_2'} = \frac{x^{\frac{1}{2}}}{(a-x)} = \frac{x_1^{\frac{1}{2}}}{a-x_1} = \frac{C_E^{\frac{1}{2}}}{C_S} \quad \ldots\ldots \quad 1a)$$

Geht man vom Ester aus, so lautet die neue Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_2'(a-x)^{\frac{1}{2}} - K_1' x \quad \ldots\ldots \quad 2)$$

$$\text{und } K = \frac{K_1'}{K_2'} = \frac{(a-x)^{\frac{1}{2}}}{x} = \frac{C_E^{\frac{1}{2}}}{C_S} \quad \ldots\ldots \quad 2a)$$

Die Integration dieser kinetischen Gleichungen erfordert einige Übung, weshalb auch die Methode hier angegeben und die Rechnung ausgeführt werden möge.

Aus Gleichung 1 folgt:

$$\int dt = \int \frac{dx}{K_1'(a-x) - K_2' x^{\frac{1}{2}}}$$

Man setze jetzt statt $x^{\frac{1}{2}} = Z$; dann ist $x = Z^2$ und $dx = 2Z\,dZ$. Es folgt, daß

$$t = \int \frac{2Z \cdot dZ}{K_1'(a-Z^2) - K_2' Z} + C.$$

Multiplizieren wir beide Seiten dieser Gleichung mit $-K_1'$, so erhalten wir:

$$-K_1' t = \int \frac{2Z \cdot dZ}{Z^2 + \frac{K_2'}{K_1'} Z - a} + C = \int \frac{2Z \cdot dZ}{Z^2 + \frac{1}{K} Z - a} + C$$

(da ja $K = \frac{K_1'}{K_2'}$).

Der Nenner dieses Bruches aber stellt eine ganze rationale Funktion zweiten Grades von Z vor, von der wir wissen, daß sie als das Produkt zweier Linearfaktoren dargestellt werden kann, nämlich

$$(Z-Z_1)(Z-Z_2),$$

wenn Z_1 und Z_2 die Wurzeln der Funktion bedeuten. Eingesetzt wird

$$-\frac{K_1'}{2} \cdot t = \int \frac{Z \cdot dZ}{(Z-Z_1)(Z-Z_2)} + C'.$$

Die beiden Wurzeln der Funktion

$$f(Z) = Z^2 + \frac{1}{K} \cdot Z - a$$

sind nach S. 602 (Formelsammlung) die folgenden:

$$Z_1 = -\frac{1}{2K} + \sqrt{a + \frac{1}{4K^2}}$$

$$Z_2 = -\frac{1}{2K} - \sqrt{a + \frac{1}{4K^2}}.$$

Berücksichtigen wir, daß nach Gleichung 1*a)* (S. 599) im Gleichgewicht $\left(\frac{dx}{dt} = 0\right)$ für

$$K = \frac{x_1^{\frac{1}{2}}}{a - x_1}$$

gesetzt werden darf, so erhalten wir nach Substitution dieses Wertes:

$$Z_1 = \frac{x_1}{\sqrt{x_1}} \text{ und } Z_2 = -\frac{a}{\sqrt{x_1}}.$$

Nachdem wir die Werte für die Wurzeln Z_1 und Z_2 so ermittelt haben, schreiten wir zur Ausführung der Integration. Wir zerlegen den Bruch

$$\frac{Z}{(Z-Z_1)(Z-Z_2)}$$

nach S. 273 und 378 in zwei Partialbrüche:

$$\frac{Z}{(Z-Z_1)(Z-Z_2)} = \frac{\alpha}{Z-Z_1} + \frac{\beta}{Z-Z_2},$$

wo α und β bekanntlich Konstanten bedeuten, und zwar ist

$$\alpha = \frac{Z_1}{Z_1-Z_2},$$

$$\beta = -\frac{Z_2}{Z_1-Z_2}.$$

Dann ist

$$\frac{K_1'}{2}t = \int\left(\frac{\alpha\,.\,dZ}{Z-Z_1} + \frac{\beta\,.\,dZ}{Z-Z_1}\right) + C' = \alpha\int\frac{dZ}{Z-Z_1} + \beta\int\frac{dZ}{Z-Z_2} + C'$$

Oder, um das Auftreten des Logarithmus einer negativen Zahl zu vermeiden:

$$\frac{K_1'}{2}t = -\alpha\int\frac{dZ}{Z_1-Z} + \beta\int\frac{dZ}{Z-Z_2} + C',$$

$$\frac{K_1'}{2}t = -\alpha\left[-\ln(Z_1-Z)\right] + \beta\ln(Z-Z_2) + C'$$

Die Werte für α und β eingesetzt:

$$\frac{K_1'}{2}t = \frac{Z_1}{Z_1-Z_2}\,.\ln(Z_1-Z) - \frac{Z_2}{Z_1-Z_2}\ln(Z-Z_2) + C'$$

$$= \frac{1}{Z_1-Z_2}\left[Z_1\ln(Z_1-Z) - Z_2\ln(Z-Z_2)\right] + C'.$$

Jetzt setzen wir die oben berechneten Werte für Z_1 und Z_2 ein sowie auch den Wert für $Z=\sqrt{x}$:

$$\frac{K_1'}{2}t = \frac{\sqrt{x_1}}{a+x_1}\left[\frac{x_1}{\sqrt{x_1}}\ln\left(\frac{x_1}{\sqrt{x_1}}-\sqrt{x}\right) + \frac{a}{\sqrt{x_1}}\ln\left(\sqrt{x}+\frac{a}{\sqrt{x_1}}\right)\right] + C'$$

Da für $t=0$ auch $x=0$ ist, so resultiert nach Substitution dieser Werte

$$C' = \frac{-x_1}{(a+x_1)}\ln\sqrt{x_1} - \frac{a}{(a+x_1)}\ln\frac{a}{\sqrt{x_1}}$$

Eingeführt:

$$\frac{K_1'}{2}t = \frac{1}{a+x_1}\left[x_1\ln\left(\frac{x_1}{\sqrt{x_1}}-\sqrt{x}\right) + a\ln\left(\sqrt{x}+\frac{a}{\sqrt{x_1}}\right) - x_1\ln\sqrt{x_1} - a\ln\frac{a}{\sqrt{x_1}}\right]$$

$$= \frac{1}{a+x_1}\left[x_1\left(\ln\left(\frac{x_1}{\sqrt{x_1}}-\sqrt{x}\right) - \ln\sqrt{x_1}\right) + a\left(\ln\left(\sqrt{x}+\frac{a}{\sqrt{x_1}}\right) - \ln\frac{a}{\sqrt{x_1}}\right)\right]$$

$$\frac{K_1'}{2}t = \frac{a}{a+x_1}\left[\frac{x_1}{a}\ln\frac{\sqrt{x_1}-\sqrt{x}}{\sqrt{x_1}} + \ln\frac{a+\sqrt{xx_1}}{a}\right] \text{ und schließlich:}$$

$$K_1' = \frac{1}{t}\,.\,\frac{2a}{a+x_1}\left[\frac{x_1}{a}\ln\frac{\sqrt{x_1}}{\sqrt{x_1}-\sqrt{x}} + \ln\frac{a+\sqrt{xx_1}}{a}\right]$$

Geht man dagegen vom Ester aus, so ist der vorhandene Ester $(a-x)$. Die Titration ergibt die entstandene Säuremenge x. Von der Säure ausgehend, bedeutet der Titer die noch vorhandene Säuremenge. Die Differentialgleichung lautet demzufolge:

$$\frac{dx}{dt} = K_2'(a - x)^{\frac{1}{2}} = K_1'x.$$

Die Integration, die analog der vorherigen Operation vorgenommen wird, ergibt schließlich:

$$K_2' = \frac{2x_1\sqrt{a-x_1}}{t(2a-x_1)}\left[\ln\frac{\sqrt{a}-\sqrt{a-x_1}}{\sqrt{a-x}-\sqrt{a-x_1}} + \frac{a}{a-x_2}\ln\frac{\sqrt{a-x_1}\,.\sqrt{a}+a}{\sqrt{a-x_1}\,.\sqrt{a-x}+a}\right].$$

Die Konstanten K_1' und K_2' der Tabellen sind nach diesen Formeln berechnet worden. Die Werte sind nunmehr sowohl unter sich konstant, als auch von der Anfangskonzentration unabhängig. Geändert haben sich nur die K_2-Werte durch Einführung der halben Potenz, indes die K_1-Werte nicht sehr erheblich alteriert wurden.

Die Gültigkeit des obigen Exponentialgesetzes ($dx/dt = K'_2 . x^{\frac{1}{2}}$ usw.) spricht für einen Adsorptionsvorgang zwischen dem Ferment und den Substraten. Es wird nur jener Teil des Esters verseift, der sich an der Fermentoberfläche befindet. Diese aber bindet den Ester nicht in gerader Proportion zu seiner Konzentration, sondern zur Quadratwurzel derselben, wie dies die Adsorptionsisotherme mit sich bringen kann. Der Exponent $\frac{1}{2}$ ist hier ein Spezialfall für den allgemeinen Exponenten $\frac{1}{n}$.

Formelsammlung.

Auflösung der quadratischen Gleichung mit einer Unbekannten:

$$x^2 + ax + b = 0,$$

ergibt als Werte

$$x_1 = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}$$

$$x_2 = -\frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}.$$ (Siehe ferner S. 266.)

Es folgt, daß

$$x_1 + x_2 = -a$$

$$x_1 . x_2 = b.$$

Formeln für Flächen und Körper.

Kreisumfang (bei Radius r): $2\pi r$.

Kreisinhalt: πr^2.

Inhalt des Kreissektors vom Bogen $\rho = \frac{1}{2}\rho r^2$.

Kugelinhalt (Radius r): $\frac{4}{3}\pi r^3$.

Oberfläche der Kugel: $4\pi r^2$.

Funktionslehre

Interpolationsformel von *Lagrange* s. S. 270.
Partialbrüche s. S. 273 und 378.

Gleichung der Geraden: $y = ax + b$.

" " Parabel: $y = \pm\sqrt{ax}$.

" des Kreises: $(x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2$.

Mittelpunktsgleichung des Kreises: $x^2 + y^2 = r^2$.

Gleichung der Ellipse (Mittelpunktsgleichung): $\frac{x^2}{n^2} + \frac{y^2}{m^2} = 1$.

" " Hyperbel: $\frac{x^2}{m^2} - \frac{y^2}{n^2} = 1$.

" " gleichseitigen Hyperbel (m = n): $y^2 - x^2 = m^2$.

Asymptotengleichung der Hyperbel: $x \cdot y = \text{Konst.}$

Logarithmische Funktion: $y = a^x$, folglich $x = \log_a y$.

Gesetze für Logarithmen.

$$\log(a \cdot b) = \log a + \log b.$$

$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b.$$

$$\log a^n = n \log a.$$

$$\log \sqrt[n]{a} = \frac{1}{n} \log a.$$

$$\ln x = \frac{\log x}{\log e} = 2{\cdot}30258 \ldots \log x$$

$$e^{\ln a} = a \,.\; \log_{10} z = 0{\cdot}4342945 \ln z$$

Trigonometrische Funktion

$$\operatorname{tg} x = \frac{\sin x}{\cos x}; \quad \operatorname{cotg} x = \frac{\cos x}{\sin x}.$$

$$\sin^2 x + \cos^2 x = 1.$$

$$\sin x = \sqrt{1 - \cos^2 x}; \quad \cos x = \sqrt{1 - \sin^2 x}.$$

$$\sin(x + y) = \sin x \cos y + \cos x \sin y.$$

$$\sin(x - y) = \sin x \cos y - \cos x \sin y.$$

$$\cos(x + y) = \cos x \cos y - \sin x \sin y.$$

$$\cos(x - y) = \cos x \cos y + \sin x \sin y.$$

$$\sin 2x = 2 \sin x \cos x.$$

$$\cos 2x = \cos^2 x - \sin^2 x = 2\cos^2 x - 1 = 1 - 2\sin^2 x.$$

$$\operatorname{tg}(x + y) = \frac{\operatorname{tg} x + \operatorname{tg} y}{1 - \operatorname{tg} x \cdot \operatorname{tg} y}$$

$$\operatorname{tg}(x-y)=\frac{\operatorname{tg}x-\operatorname{tg}y}{1+\operatorname{tg}x\,.\operatorname{tg}y}.$$

$$\operatorname{tg}2x=\frac{2\operatorname{tg}x}{1-\operatorname{tg}^2x}.$$

Differentialrechnung.

Ableitungen.

$$\frac{dx^n}{dx}=n\,.\,x^{n-1};\quad \frac{d}{dx}\,.\,\frac{1}{x}=-\frac{1}{x^2};\quad \frac{d}{dx}\,.\,\frac{1}{x^n}=-n\frac{1}{x^{n+1}};\quad \frac{d}{dx}\sqrt{x}=\frac{1}{2}\,.\,\frac{1}{\sqrt{x}};$$

$$\frac{d}{dx}\sqrt[n]{x}=\frac{1}{n}\,.\,\sqrt[n]{x^{n-1}};\quad \frac{d}{dx}\sqrt[n]{x^m}=\frac{m}{n}\,.\,\sqrt[n]{x^{m-n}}.$$

$$\frac{da^x}{dx}=a^x\ln a;\quad \frac{de^x}{dx}=e^x.$$

$$\frac{d\log_a x}{dx}=\frac{1}{x}\log_a e;\quad \frac{d\ln x}{dx}=\frac{1}{x}.$$

$$\frac{d\sin x}{dx}=\cos x;\quad \frac{d\cos x}{dx}=-\sin x;\quad \frac{d\operatorname{tg}x}{dx}=\frac{1}{\cos^2x};\quad \frac{d\cot g}{dx}=-\frac{1}{\sin^2x}.$$

$$\frac{d\arcsin x}{dx}=\frac{1}{\sqrt{1-x^2}};\quad \frac{d\arccos x}{dx}=-\frac{1}{\sqrt{1-x^2}};\quad \frac{d\operatorname{arc\,tg}x}{dx}=\frac{1}{1+x^2};$$

$$\frac{d\operatorname{arc\,cotg}x}{dx}=-\frac{1}{1+x^2}.$$

$$\frac{da}{dx}=0;\quad \frac{d}{dx}a\,.\,f(x)=af'(x).$$

$$\frac{d}{dx}\left[f(x)\pm g(x)\right]=f'(x)\pm g'(x).$$

$$\frac{d}{dx}f(x)\,.\,g(x)=f'(x)\,.\,g(x)+g'(x)\,.\,f(x).$$

$$\frac{d}{dx}\frac{f(x)}{g(x)}=\frac{g(x)f'(x)-f(x)\,.\,g'(x)}{[g(x)]^2}.$$

Einführung neuer Variablen.

$y=f(u)$, wo $u=g(x)$; $y=f(u)$, $u=g(v)$, $v=h(x)$;

$$\frac{dy}{dx}=\frac{dy}{du}\cdot\frac{du}{dx}.\quad \frac{dy}{dx}=\frac{dy}{du}\cdot\frac{du}{dv}\cdot\frac{dv}{dx}.$$

$$\frac{d\ln f(x)}{dx}=\frac{f'(x)}{f(x)}.$$

Partielles Differential.

$$z = F(x, y), \text{ wo } x = \varphi(t),\ y = \psi(t);$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\partial(F(x,y))}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{\partial(F(x,y))}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dt}$$

$$z = F(x, y), \text{ wo } y = f(x);$$

$$\frac{dz}{dx} = \frac{\partial z}{\partial x} + \frac{\partial z}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dx}.$$

Unendliche Reihen.

Die geometrische Reihe.

$$1 + x + x^2 + x^3 + \ldots;$$

$$S^n = \frac{1}{1-x} - \frac{x^n}{1-x}.$$

Die Exponentialreihe.

$$e^x = 1 + \frac{x}{1} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots$$

Die Sinusreihe.

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \frac{x^9}{9!} - \ldots$$

Die Cosinusreihe.

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \ldots$$

Die Binomialreihe.

$$f(x) = (1 + x)^k = 1 + \binom{k}{1} x + \binom{k}{2} x^2 + \binom{k}{3} x^3 + \ldots$$

Die logarithmische Reihe.

$$f(x) = \ln(1 + x), \text{ wo } x = -1 \ldots +1;$$

$$\ln(1 + x) = \frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} - \ldots;$$

$$\ln(1 - x) = -\frac{x}{1} - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - \frac{x^5}{5} - \ldots$$

Integralrechnung.

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C.$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + C.$$

$$\int \sin x\, dx = -\cos x + C.$$

$$\int \cos x\, dx = \sin x + C.$$

$$\int \frac{dx}{\sin^2 x} = \operatorname{cotg} x + C.$$

$$\int \frac{dx}{\cos^2 x} = \operatorname{tg} x + C.$$

$$\int \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \operatorname{arc}\sin x + C.$$

$$\int \frac{dx}{1+x^2} = \operatorname{arc}\operatorname{tg} x + C.$$

$$\int e^x\, dx = e^x + C.$$

$$\int a^x\, dx = \frac{a^x}{\ln a} + C.$$

$$\int \frac{dx}{1+x^2} = \operatorname{arc}\operatorname{tg} x + C.$$

$$\int \frac{dx}{a+x} = \ln(a+x) + C.$$

$$\int \frac{dx}{a-x} = -\ln(a-x) + C.$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \ln \frac{b-x}{a-x} + C.$$

$$\int \frac{f'(x)}{f(x)}\, dx = \ln f(x) + C.$$

$$\int \frac{dx}{a^2+x^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arc}\operatorname{tg}\left(\frac{x}{a}\right) + C.$$

$$\int a\, dx = ax + C.$$

$$\int v\, du = u \cdot v - \int u\, dv.$$

$$\int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}.$$

Die Länge einer Kurve ist: $L = \int dx \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} = \int dy \sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dy}\right)^2}$ (vgl. S. 387).

Das Volum eines Rotationskörpers ist: $V = \pi \int y^2 \, dx$ (vgl. S. 398).

Betreffs der Mantelfläche eines Rotationskörpers vgl. S. 392.

Die *Simpson*sche Regel zur Berechnung bestimmter Integrale lautet (vgl. S. 405):

$$F = \frac{h}{3} [y_0 + 2(y_2 + y_4 + \ldots + y_{n-2}) + 4(y_1 + y_3 + \ldots + y_{n-1}) + y_n].$$

Totale Differentiale.

Ist ein Ausdruck $f_1 \, . \, dx + f_2 \, . \, dy$ gegeben, so existiert eine Funktion $f(x, y)$, falls

$\frac{d f_1}{d y} = \frac{d f_2}{d x}$ ist. Die Funktion $f(x, y)$ wird berechnet, indem man zunächst $a = \int f_1 \, dx$ berechnet und dann

$$f(x, y) = \int f_1 \, . \, dx + \int \left(f_2 - \frac{\partial a}{\partial y} \right) dy + C \text{ (vgl. S. 417)}.$$

Differentialgleichungen.

1. Die homogene lineare Differentialgleichung erster Ordnung $\varphi_1(x) \frac{dy}{dx} + \varphi_2(x) \, . \, y = 0$ hat die Lösung (vgl. S. 422):

   $$y = C \, . \, e^{-\int \frac{\varphi_2(x)}{\varphi_1(x)} dx}$$

2. Die komplette lineare Differentialgleichung erster Ordnung $\frac{dy}{dx} = a_1 y + a_0$ hat die Lösung (vgl. S. 425):

   $$y = \left[C + \int a_0 \, . \, e^{-\int a_1 dx} \right] e^{\int a_1 dx},$$ wo a_1 und a_0 Funktionen von x sind.

3. Ist die Gleichung $\frac{d^2 y}{d x^2} = f(x)$ gegeben, so wird (vgl. S. 431)

   $$\frac{dy}{dx} = \int f(x) \, dx + C_1 = \varphi_1(x) + C_1 \text{ und}$$

   $$y = \int \varphi_1(x) \, dx + C_1 x + C_2.$$

4. Ist die Gleichung $\frac{d^2 y}{d x^2} = f(y)$ gegeben, so wird (vgl. S. 432)

   $$x = \int \frac{dy}{\sqrt{2 \int f(y) \, dy + 2 C_1}} + C_2$$

Kombinatorik, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Ausgleichungsrechnung.

Die Zahl der Permutationen von n-Elementen ist: $P(n) = n!$ (vgl. S. 451).

Sind unter n-Elementen a identisch, so ist $P(n) = \frac{n!}{a!}$.

Sind je a-, b- und c-Elemente identisch, so wird $P(n) = \frac{n!}{a!b!c!}$

Die Zahl $V_p(n)$ der Variationen von n-Elementen zur p-ten Klasse ist (vgl. S. 436):

$$V_p(n) = \frac{n!}{(n-p)!} \text{ (ohne Wiederholung).}$$

Die Zahl der Variationen mit Wiederholung ist:

$$V_p^w(n) = n^p.$$

Die Zahl der Komplexe $K_p(n)$ von n-Elementen zur p-ten Klasse ist (vgl. S. 437):

$$K_p(n) = \frac{n!}{(n-p)!\,p!} \text{ (ohne Wiederholung).}$$

Die Zahl der Komplexe mit Wiederholung ist (vgl. S. 438):

$$K_p^w(n) = \frac{(n+p-1)!}{p!(n-1)!}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß E_1 von der Wahrscheinlichkeit w_1 oder E_2 von der Wahrscheinlichkeit w_2 eintrifft, ist (vgl. S. 440):

$$w_{(1,2)} = w_1 + w_2.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß E_1 und E_2 eintreffen, ist (vgl. S. 442):

$$W = w_1 \cdot w_2.$$

Über die Wahrscheinlichkeit von Ursachen siehe S. 442.

Die *Gauß*sche Fehlerfunktion für die Wahrscheinlichkeit des Fehlers Δ lautet (vgl. S. 449):

$$\varphi(\Delta) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-h^2\Delta^2}.$$

Der mittlere Fehler ist definiert durch die Gleichung (vgl. S. 451):

$$E^2 = \frac{\Sigma\Delta^2}{n}.$$

Legt man die sogenannten übrig bleibenden Fehler zugrunde (S. 449), so wird der mittlere Fehler der Gewichtseinheit (vgl. S. 454):

$$M = \pm\sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n-1}}.$$

Im übrigen vgl. zur Fehlerrechnung S. 449—462.

Anwendungen.

Chemische Reaktionskinetik.

Gleichung der monomolekularen Reaktion (vgl. S. 464):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Bei unbekannter Anfangskonzentration: $k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}$.

Gleichung der bimolekularen Reaktion (vgl. S. 468):

$$kt = \frac{1}{A - x} - \frac{1}{A}$$ (bei gleicher Konzentration beider Stoffe),

$$kt = \frac{1}{A - B} \ln \frac{B(A - x)}{A(B - x)}$$ (bei verschiedener Konzentration beider Stoffe) (vgl. S. 471).

Gleichung der trimolekularen Reaktion (vgl. S. 474):

1. $A = B = C$.

$$kt = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{(A - x)^2} - \frac{1}{A^2}\right]$$

2. $B = C$.

$$kt = \frac{1}{(A - B)^2}\left[\frac{A - B}{B - x} + \ln \frac{A - x}{B - x}\right] + C.$$

3. A, B und C verschieden.

$$kt + C = -\frac{\ln(A - x)}{(A - B)(A - C)} - \frac{\ln(B - x)}{(B - A)(B - C)} - \frac{\ln(C - x)}{(C - A)(C - B)}$$

Über gestörten Verlauf von Reaktionen vgl. S. 479.

Unvollständige Reaktionen.

Bei monomolekularem Verlauf wird

$\ln \frac{c}{c - x} = (k_1 + k_2)t$, wo $C = \frac{\varkappa A_1 - A_2}{\varkappa + 1}$ ist, wenn $\varkappa = \frac{k_1}{k_2}$ gesetzt wird (vgl. S. 482).

Bei der Reaktion zweiter Ordnung:

$\frac{dx}{dt} = k_1(A - x)(B - x) - k_2 x^2$ erhält man (vgl. S. 484)

$k_1 t = \frac{1}{r_2 - r_1} \ln \frac{r_1(r_2 - x)}{r_2(r_1 - x)}$, wo r_1 und r_2 die scheinbaren Mengen sind und die Werte haben:

$$r = \frac{A + B}{2(1 - \varkappa)} \pm \sqrt{\left(\frac{A + B}{2(1 - \varkappa)}\right)^2 - \frac{AB}{1 - \varkappa}}$$

Katalytische Reaktionen.

Über Katalyse bei unbekanntem Reaktionstyp vgl. S. 488.

Die autokatalytische Reaktion bei katalytischer Beschleunigung durch die Ausgangssubstanz:

$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2(A - x)](A - x)$ ergibt als Integral (vgl. S. 491)

$$k_1 t = \ln \frac{A[k_2(A - x) + k_1]}{(A - x)(k_2 A + k_1)}$$

Das *Arrhenius*sche Modell gibt den Ansatz (vgl. S. 495):

$\frac{dx}{dt} = K . P \frac{a-x}{x}$ und das Integral:

$$KP = \frac{1}{t}\left[a . \ln \frac{a}{a-x} - x\right].$$

Bei katalytischer Beschleunigung durch die entstehende Substanz nach der Gleichung

$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x)(A - x)$ (vgl. S. 496) erhält man das Integral:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2 A} \ln \frac{A (k_2 x + k_1)}{k_1 (A - x)}.$$

Über katalytische Verzögerung vgl. S. 499.

Über gekoppelte Reaktionen vgl. S. 499—506.

Über das Gleichgewicht und seine Abhängigkeit von Druck und Temperatur vgl. S. 506ff.

Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten k mit der Temperatur läßt sich nach der Formel:

$k_{t_1} = k_{t_0} . e^{\frac{A(T_1 - T_0)}{T_0 T_1}}$ berechnen.

Die Adsorptionsisotherme

$$\frac{x}{m} = k(a-x)^{\frac{1}{n}};$$

wo x = der durch mgr Adsorbens adsorbierte Konzentrationsanteil,

a = Anfangskonzentration,

k und $\frac{1}{n}$ = Konstanten (S. 527 und 528).

Fermentreaktionen.

Monomolekulares Zeitgesetz (s. oben unter Chemische Reaktionskinetik).

*Henri*sche Formel (Maltase)

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a+x}{a-x} \quad \text{(S. 553).}$$

*Schütz*sche Regel (Pepsinverdauung)

$$K_S = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad \text{(S. 557);}$$

wo t = die zu x gehörigen Umsatzzeiten.

*Arrhenius*sche Formel (Pepsinverdauung) (S. 559).

$$A - x = K_A \sqrt{F t};$$

wo A = Anfangskonzentration.
x = in der Zeit t umgesetzte Menge.
F = Fermentkonzentration.
K_A = Konstante.

Formel von *Abderhalden* und *Fodor* (Polypeptidasen der Hefe):

$$k' = \frac{1}{t}\left(\sqrt{a} - \sqrt{a - x}\right);$$

wo a = Anfangskonzentration.
x = die zur Zeit t umgesetzte Menge.
K' = Konstante (S. 577).

Temperaturformel von *Arrhenius*:

$$K_2 = K_1 \cdot e^{\frac{\mu}{R}\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}} \text{ oder}$$
$$\ln\frac{K_1}{K_2} = \frac{\mu}{R}\cdot\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2};$$

wo K_1 = monomolekulare Konstante der Reaktion bei $T_1{}^0$ (absolut).
K_2 = das Gleiche bei $T_2{}^0$;
R = Gaskonstante = 1·99 (S. 586).

Temperaturkoeffizient

$$= \frac{K_{t+10}}{K_t}.$$

Aufklappbares Schutzgehäuse für Präzisionswagen (Analysenwagen, Probierwagen u. a. m.).

Von **H. Schaumann.**

Ein für die sichere Aufstellung von Präzisionssäulenwagen, besonders aber für Analysenwagen sehr geeignetes und bequem zu handhabendes Schutzgehäuse veranschaulichen die drei nachstehenden Abbildungen.

Fig. 211. Fig. 212.

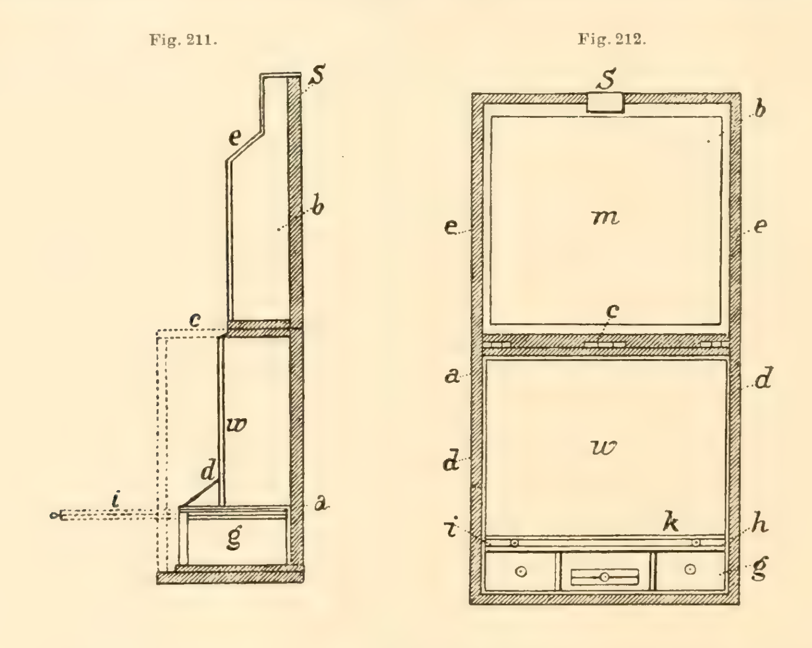
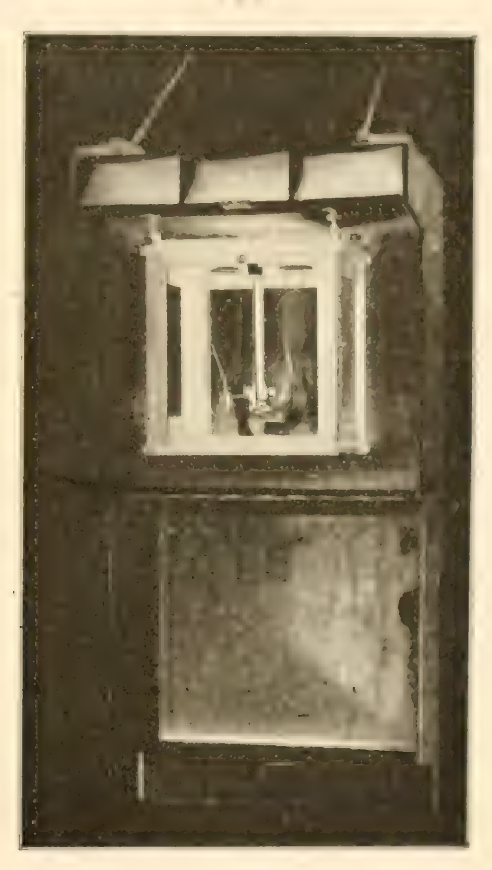


Fig. 211 zeigt den Querschnitt und Fig. 212 die Vorderansicht des aufgeklappten Schutzgehäuses. Dieses besteht aus dem auf einem Tisch mittelst Schrauben oder an der Wand mittelst Haken und Winkeleisen zu befestigenden Teil *a* und dem um das Scharnier *c* aufklappbaren Teil *b*. Im unteren Teil *a* sind Schubladen oder Fächer *g* durch eine Wand *h* abgedeckt. Zwischen den Wänden *h* und *k*, von welchen letztere der Wage als Grundlage dient, ist eine Platte *i* eingefügt, welche herausziehbar ist und

zum Auflegen von Gegenständen (Gewichten, kleinen Exsikkatoren u. dgl. m.) gute Dienste leistet. Teil *a* und *b* passen mit *c* und *d* genau aufeinander und sind durch Beschlagen mit Kautschuk oder Filzstreifen noch besonders abgedichtet, so daß das Eindringen von Staub völlig wegfällt, wenn das Gehäuse geschlossen ist. Im zusammengeklappten Zustande können beide Teile durch ein Schloß *s* oder durch seitlich angebrachte Überwurfhaken fest miteinander verbunden bzw. verschlossen werden. Die Vorderwand

Fig. 213.



der Hälfte *b* besteht aus einem Rahmen mit eingesetzter Spiegelscheibe *m*, so daß die Wage im Innern des Schutzgehäuses sichtbar ist. Die Handhabung des Schutzgehäuses, welches einen durchaus sicheren Verschluß gewährleistet, ist eine sehr bequeme: Man hat nur nötig, wenn man die Wage benutzen will, den Teil *b* nach Öffnen des Schlosses *s* oder der seitlich angebrachten Überwurfhaken im Scharnier anzuheben und in die in Fig. 211—213 gezeichnete Lage zu bringen. Bei Analysenwagen empfiehlt

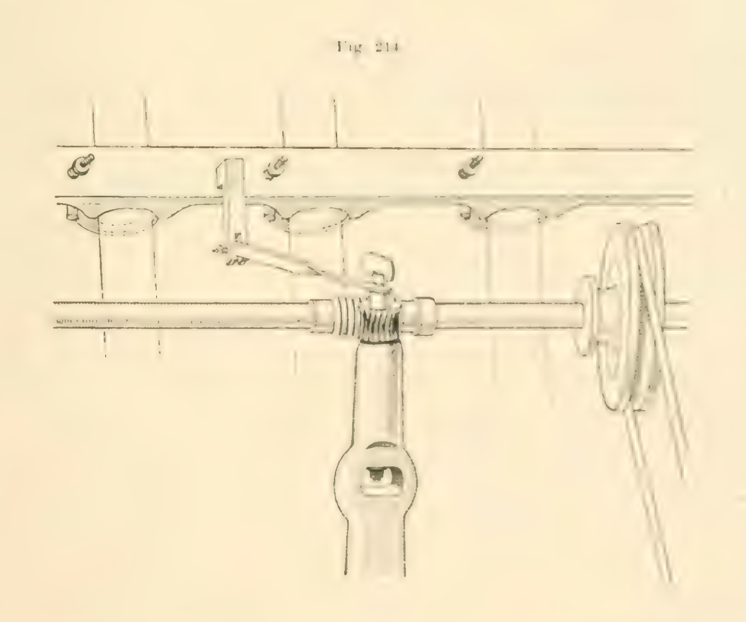
es sich, diese mit dem allgemein üblichen Schutzkasten in das Schutzgehäuse zu setzen, wie dies in Fig. 213 veranschaulicht ist. Man hat dann eine doppelte Schutzvorrichtung, wodurch die Wagen ungemein geschont werden. Bei besonders empfindlichen Wagen ist es zweckmäßig, in die beiden hinteren Ecken des äußeren Schutzgehäuses drei- oder viereckige, mit frisch gebranntem Ätzkalk zur Hälfte gefüllte Behälter von Kupferblech, Nickel oder Glas zu stellen. Der Ätzkalk dient dann sowohl zur Absorption des Wassergehaltes der Luft wie auch zu der anderer schädlicher Gase. Da der vordere Teil des inneren Schutzgehäuses beim Aufklappen des äußeren Schutzgehäuses völlig freigelegt wird, kann man die vordere Scheibe des inneren Schutzgehäuses leicht in die Höhe schieben und auch alle anderen an der Wage etwa erforderlichen Manipulationen bequem und unbehindert vornehmen. Das Schutzgehäuse kann entweder aus Holz oder aus in Metallrippen eingelassene Spiegelscheiben hergestellt werden und ist von der Firma *C. Gerhardt* in Bonn in verschiedenen Größenverhältnissen, die zu den üblichen Analysenwagen passen, fertig zu beziehen.

Über einige Abänderungen am Siegfriedschen Kjeldahl-Apparate.

Von **Rudolf Zimmermann**, Leipzig

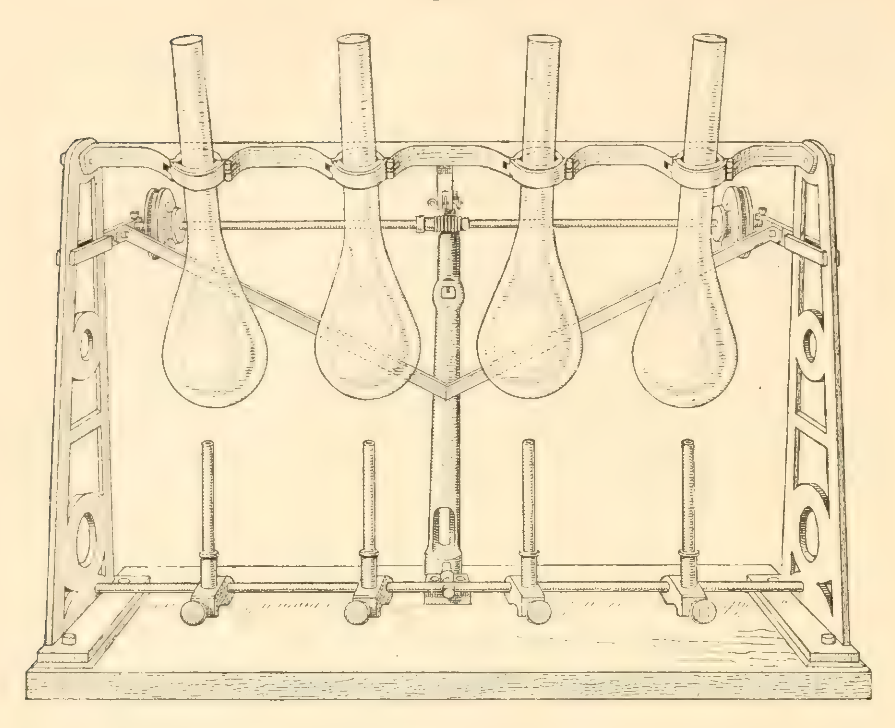
Um eine gleichmäßigere und langsamere Schüttelbewegung zu erzielen, wurde die Schnurrolle am Exzenter entfernt und eine Schnecken-

Fig. 214.



führung angebracht. Je zwei Schnurrollen wurden vertikal links und rechts an der Schneckenspindel angebracht, die an ihren Enden mit dem Gestell verbunden ist. Ferner wurde die Querachse, an der die *Kjeldahl*-Kolben angeschraubt werden, schräg gestellt, wodurch ein kräftigeres Durcheinanderschütteln bewirkt wurde. Da die federnden Bügel sich leicht lockerten, wurden die Schraubengewinde durch den Querbalken hindurchgeführt und

Fig. 215.



von der anderen Seite festgeschraubt, wodurch ein festerer Halt der *Kjeldahl*-Kolben erzielt wurde.

Bestimmung von Posphor bzw. Phosphorsäure in organischen Substanzen (Geweben, Flüssigkeiten u. dgl. m.).

Von **H. Schaumann.**

Diese zuerst von *Albert Neumann* angegebene Methode der Phosphorbestimmung gründet sich auf die nasse Verbrennung phosphorhaltiger organischer Substanzen, die Fällung der entstandenen bzw. schon vorhanden gewesenen P_2O_5 als phosphormolybdänsaures Ammon und die Austreibung des Ammoniaks aus diesem durch Natronlauge von bestimmtem Wirkungswert. Die hierzu gerade erforderliche Menge Natronlauge wird durch Zurücktitrieren der im Überschusse zugesetzten Natronlauge mit gleichwertiger Salzsäure festgestellt und aus dem so gefundenen Werte der P- bzw. P_2O_5-Gehalt der zur Analyse verwandten Substanzmenge berechnet. Die in der Folge wiedergegebene Apparatur, welche eine erheblich schnellere und bequemere Ausführung ermöglicht, ist vom Verf. bereits früher[1]) beschrieben worden. Das Verfahren zeichnet sich durch Genauigkeit und schnelle Ausführbarkeit aus und ermöglicht die exakte Bestimmung relativ sehr geringer Phosphormengen in organischen Substanzen aller Art (Organen, tierischen und pflanzlichen Sekreten und Exkreten, Nahrungsmitteln usw.). Da jedoch die Genauigkeit und Schnelligkeit der Bestimmung von der Einhaltung gewisser Bedingungen abhängt, so sei der Gang, welcher sich nach vielen Versuchen als der beste und zuverlässigste erwiesen hat, hier ausführlich wiedergegeben:

Erforderliche Lösungen u. dgl.

1. Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter reiner Schwefelsäure und reiner Salpetersäure von 1·4 sp. Gew.
2. Lösung von Ammonnitrat 50%.
3. Lösung von Ammonmolybdat 10%.
4. $^1/_2$ n. Natronlauge.
5. $^1/_2$ n. Salzsäure.

---

[1]) Archiv f. Schiffs- u. Tropenhyg. 1910. 14. Beih. 8.

6. Reine Salpetersäure von 1·4 sp. Gew.
7. Lösung von Phenolphthalein in Alkohol 5%.

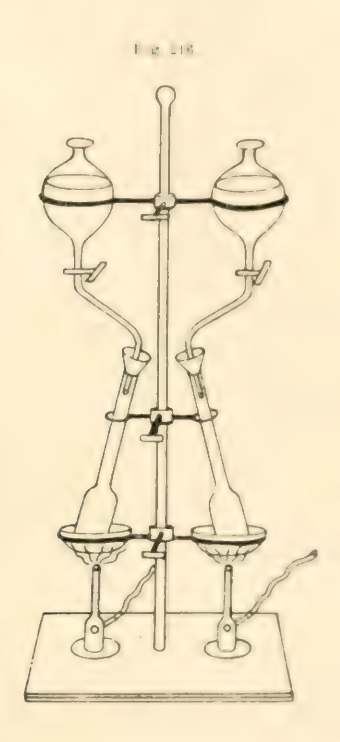
Man verwendet von der betreffenden Substanz am besten so viel, daß die Menge der zu bestimmenden Phosphorsäure nicht mehr als 0·01—0·02 *g* beträgt, keinenfalls aber 0·05 *g* übersteigt. Bei Substanzen, deren P_2O_5-Gehalt unbekannt ist oder innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, macht man am besten einen Vorversuch, um deren P_2O_5 wenigstens annähernd zu ermitteln. Von festen Substanzen pulvert man eine größere Menge, mischt gut und verwendet zur Bestimmung ein geeignetes Quantum, dessen Gewicht man auf einer Analysenwage genau feststellt, und welches man dann ohne Verlust in einen Kolben von Jenaer Glas mit langem Halse (Rundkolben oder Kjeldahlkolben) bringt. Für Mengen von 1 bis zu 3 *g* ist ein Kolben von 250 cm^3 Rauminhalt völlig ausreichend, für geringere Mengen empfiehlt es sich, einen entsprechend kleineren Kolben zu verwenden. Bei Substanzen, die viel Fett enthalten, ist es zweckmäßig, sie vorher mit Kalilauge von 1—2% zur Verseifung des Fettes zu erwärmen und sie dann bei gelinder Wärme bis zur Sirupkonsistenz einzuengen.

Flüssigkeiten dampft man nach genauer Feststellung des Volumens entweder in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen (5—10 cm^3) ein und bringt sie dann erst unter ausreichendem Nachspülen der Schale mit destilliertem Wasser in den Verbrennungskolben, oder man nimmt das Eindampfen von vornherein in dem Verbrennungskolben vor, den man in schräger Stellung auf einem Sandbade oder Asbestdrahtnetze vorsichtig zum mäßigen Sieden erhitzt. Bei Flüssigkeiten, die viel organische Substanz enthalten (z. B. Harn), empfiehlt es sich, während des Siedens vorsichtig aus einem Scheidetrichter Salpetersäure von 1·4 sp. Gew. zutropfen zu lassen. Kleine Mengen von Flüssigkeiten (bis zu etwa 10 cm^3) kann man ohne weiteres der Verbrennung unterwerfen.

Feste Substanzen oder, falls man es mit Flüssigkeiten zu tun hat, deren Rückstand übergießt man nun im Verbrennungskolben mit 10 bis 25 cm^3 des Salpeterschwefelsäuregemisches (1), indem man den Kolben hierbei gelinde umschwenkt und ihn bei lebhaft einsetzender Entwicklung rotbrauner Dämpfe sofort mit kaltem Wasser abkühlt. Man setzt dann einen kleinen Trichter auf die Mündung des Verbrennungskolbens und läßt ihn zunächst $^1/_2$—1 Stunde in der Kälte unter dem Abzuge stehen. Der Kolben wird nunmehr in schräger Stellung auf ein Sandbad oder Asbestdrahtnetz gesetzt und unter einem guten Abzuge anfangs mit kleiner Bunsenflamme erhitzt, bis die zuerst stürmische und unter Entweichen von Nitrosodämpfen verlaufende Reaktion nachläßt. Man erhitzt dann stärker und läßt, sobald sich das Reaktionsgemisch braun färbt, aus einem Scheidetrichter mit enger Ausflußspitze tropfenweise Salpetersäure von 1·4 sp. Gew. zufließen, bis die Mischung wieder hellgelb oder farblos geworden ist. Dies

ist nötigenfalls so oft zu wiederholen, bis der Rückstand im Kolben farblos bleibt oder doch nur schwach gelblich erscheint und das Auftreten schwerer weißer Schwefelsäuredämpfe im Kolbenhals anzeigt, daß die Salpetersäure ganz oder doch fast ganz verjagt ist. Schwach gelblich gefärbte Rückstände pflegen, falls die Färbung nicht von Ferrisulfat herrührt, beim Erkalten wasserhell zu werden.

Fig. 216.



Einen zur gleichzeitigen Ausführung von zwei Verbrennungen geeigneten Apparat, dessen Verwendung ohne weiteres verständlich sein dürfte, stellt Fig. 216 dar.

Nach bewerkstelligter Verbrennung läßt man den Rückstand im Kolben völlig erkalten, versetzt ihn hierauf mit 10—30 cm^3 destillierten Wassers und erhitzt noch einmal kurz zum Sieden, wobei zuweilen noch rote Dämpfe entweichen. Ist die verdünnte Lösung durch Flocken (Kieselsäure, unlösliche Sulfate u. a. m.) oder ölige Tröpfchen (Fettsäuren) getrübt, so setzt man noch weitere 10—20 cm^3 destillierten Wassers zu, filtriert durch ein kleines und mit kaltem Wasser angefeuchtetes Filter in einen Rundkolben von 250—500 cm^3 Rauminhalt und wäscht den Verbrennungskolben und das Filter mit destilliertem Wasser gut aus. Ist die Flüssigkeit von vornherein klar, so gießt man sie ohne weiteres in einen Rundkolben von

geeigneter Größe und spült den Verbrennungskolben gut aus. Zum Verdünnen und Auswaschen verwende man nicht mehr als 100 *cm*³ destillierten Wassers. Nunmehr versetzt man die verdünnte saure Lösung mit 25 bis 60 *cm*³ der Ammonnitratlösung (2), so daß etwa 25 *cm*³ von dieser auf je 10 *cm*³ der anfangs zugesetzten Salpeterschwefelsäure kommen, schüttelt gut um und erhitzt auf einem Asbestdrahtnetze oder Asbestplatte, bis eben Blasen aufzusteigen anfangen. Man unterbricht nun das Erwärmen und gibt 20—40 *cm*³ der Ammonmolybdatlösung (3) hinzu. Für je 0·03 *g* P_2O_5 genügen 20 *cm*³ Ammonmolybdatlösung. Die Mischung läßt man nun vorsichtshalber 12—18 Stunden an einem warmen Orte von etwa 50—60° stehen, da sich der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon zuweilen (z. B. bei Pflanzensamen, Hefe u. dgl.) nur zögernd bildet. Vielleicht handelt es sich hierbei um Metaphosphorsäure, die erst allmählich in die Orthoverbindung übergeht. Ein längeres Stehenlassen bietet in diesen Fällen die einzige Gewähr für die vollkommene Ausfällung der Phosphorsäure.

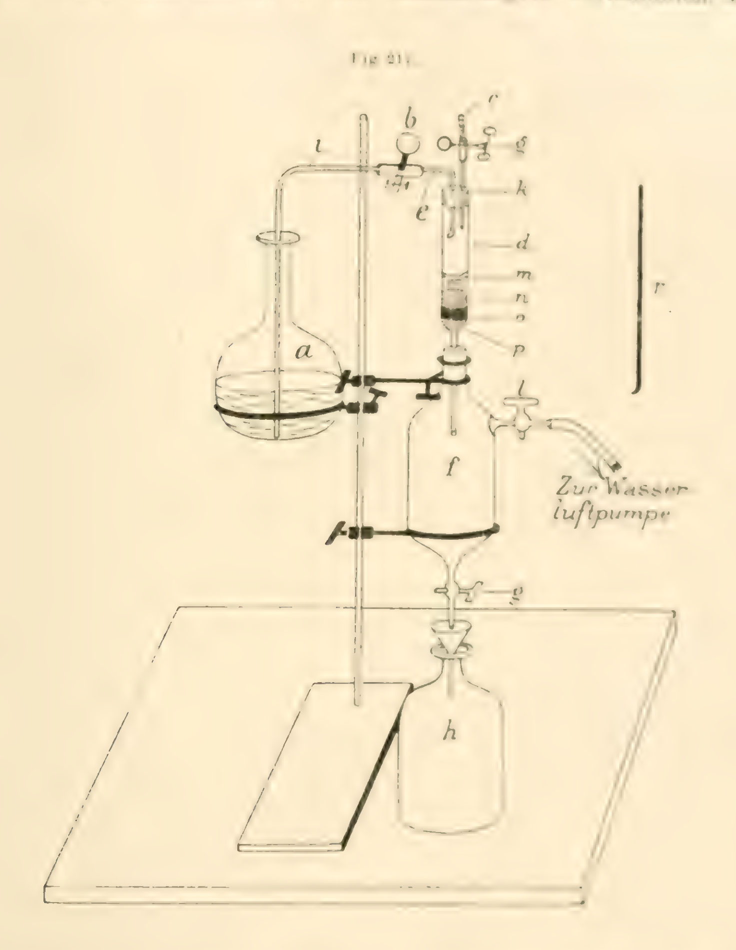
Zur weiteren Behandlung des Niederschlages verwendet man nun den in Fig. 217 veranschaulichten Apparat, der aus folgenden Teilen besteht: *f* ist ein starkwandiges Glasgefäß, welches unten in ein durch den Hahn *g* verschließbares Rohr ausläuft. Oben, dicht unter dem Halse ist ein zweites mit dem Zweiweghahn *l* versehenes Glasrohr angeschmolzen, welches beim Gebrauch durch einen starkwandigen Kautschukschlauch mit der Wasserstrahlluftpumpe verbunden wird. Beide Glashähne müssen möglichst luftdicht schließen. Der Hahn *l* vermittelt einerseits die Verbindung von *f* mit der Wasserstrahlluftpumpe, andrerseits bei geeigneter Umstellung die Verbindung von *f* mit der Außenluft, wobei der Weg zur Luftpumpe verschlossen wird. In den Hals von *f* ist das oben etwa 15 *mm* weite *Allihn*sche Röhrchen *d* mittelst eines gut schließenden Gummistopfens eingesetzt. Das Filterröhrchen *d* ist seinerseits oben mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen *k* versehen. Durch die eine dieser Bohrungen führt das knieförmig gebogene Glasrohr *e*, welches durch einen gut anschließenden Kautschukschlauch mit einem zweiten Knierohr *i* verbunden ist. Letzteres ragt in den Kolben *a* bis auf dessen Boden hinein. Der Verbindungsschlauch ist mit einem Quetschhahn *b* versehen. Das Knierohr *e* ist an dem innerhalb des Filterröhrchens liegenden Ende leicht in der aus der Zeichnung ersichtlichen Richtung gekrümmt. Durch die zweite Bohrung des Gummipfropfens *k* geht das Glasröhrchen *c*, welches unten offen ist und oben ein durch den Quetschhahn *g* verschließbares Kautschukröhrchen trägt.

In Ermangelung des Gefäßes *f* kann man auch einen genügend großen, mit weitem Halse versehenen Scheidetrichter verwenden, den man mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschließt. Durch eine dieser Bohrungen führt dann das Filterröhrchen *d*, durch die zweite ein U-förmiges Glasrohr, welches man mit der Wasserstrahlluftpumpe verbindet, und durch die dritte Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches an dem äußeren Ende ein mit Quetschhahn versehenes Stückchen

Gummischlauch trägt. Durch Öffnen des Quetschhahns kann man dann die Verbindung des Scheidetrichters mit der Außenluft bewerkstelligen.

Das Filterröhrchen *d* wird folgendermaßen beschickt: Zu unterst ein gut schließender Pfropfen von entfetteter Verbandwatte *p*, hierauf eine Schicht *o* von feinfaserigem Asbest, wie er zum Filtrieren im Gooch'schen Tiegel verwandt wird, dann wieder ein Pfropfen von entfetteter Watte *n* und zu oberst eine Schicht *m* von feinmaschigem Verbandtüll. Dasselbe

Fig. 217.



Filterrohr kann bei sachgemäßer Handhabung ohne neue Füllung für viele Analysen verwandt werden.

Unter das Ausflußrohr von *f* stellt man eine etwa 1 Liter fassende Flasche *h*. Der ganze Apparat ist in ein passendes Stativ eingespannt, wie es Fig. 217 veranschaulicht.

Bei Benutzung des Apparates verfährt man in folgender Weise: Den Kolben *a*, in welchem man die P_2O_5-Fällung vorgenommen hat, setzt man

auf den Ring des Stativs und führt das untere Ende des Saugrohres *i* so ein, daß dessen Spitze den Boden des Kolbens *a* berührt. Hierauf schließt man die Hähne *b* und *g* und verbindet den Rezipienten *f* durch den Hahn *l* mit der Wasserstrahlluftpumpe, die man in Tätigkeit setzt. Nachdem diese 2—3 Minuten lang gewirkt hat, öffnet man den Quetschhahn *b* vorsichtig und saugt die im Kolben *a* enthaltene Flüssigkeit allmählich in das Filterrohr *d*, indem man mit den letzten Anteilen auch den Niederschlag unter leichtem Schwenken des Kolbens *a* überzutreiben sucht. Man sorge durch angemessenes Öffnen und Schließen des Quetschhahnes *b* dafür, daß die Flüssigkeit im Filterröhrchen *d* höchstens bis dicht unter die Ausflußspitze des Röhrchens *e* steigt. Die filtrierte Flüssigkeit muß vollkommen klar sein. Ist es nicht der Fall, so liegt dies an einer mangelhaften Beschickung des Filterrohres. Man schließt nach dem Durchfiltrieren aller Flüssigkeit den Quetschhahn *b*, öffnet zuerst den Quetschhahn *c* und stellt dann erst die Verbindung des Rezipienten *f* mit der Außenluft durch geeignete Drehung des Hahnes *l* her. Verfährt man nicht in dieser Reihenfolge, sondern verbindet zuerst *f* mit der Außenluft, so läuft man Gefahr, daß der Pfropfen im Filterrohr durch Überdruck in die Höhe getrieben und hierbei undicht wird. Die Analyse ist dann meistens als verloren zu betrachten. Man läßt nun das saure Filtrat durch Öffnen des Hahnes *g* in die Flasche *h* laufen. Durch Schließen der Hähne *g*, *c* und *b* und Verbinden von *f* mit der Wasserstrahlluftpumpe evakuiert man nun von neuem, gießt etwa 50 cm^3 destillierten Wassers in den Kolben *a* und saugt mit diesem möglichst den Rest des Niederschlages unter Umschwenken von *a* in das Filterrohr. Dies wiederholt man unter jedesmaligem Ablassen des Waschwassers aus *f* in die Flasche *h* so oft, bis der gesamte Niederschlag in das Filterrohr *d* übergeführt ist und das Waschwasser blaues Lackmuspapier nicht mehr im geringsten rötet. Es empfiehlt sich vorsichtshalber das Filterrohr *d* dann noch vom Rezipienten *f* zu entfernen und dessen Wandungen mit destilliertem Wasser abzuspülen, um kleine, an die oberen Teile der Innenwandung von *f* etwa verspritzte Tropfen des sauren Filtrats zu entfernen. Das Filtrieren und Auswaschen geht auf diese Weise sehr schnell und sicher vor sich, wenn das Filterrohr richtig beschickt und die Menge des abzufiltrierenden Niederschlages nicht zu groß ist.

Man lüftet nun nach Wiederaufsetzen des Filterröhrchens *d* auf den Rezipienten *f* den Gummistopfen *k* und befestigt ihn in eine am Stativ angebrachte Klemme. Dann schließt man den Hahn *g*, setzt den Kolben *a* unter das Ausflußrohr von *f* an Stelle der Flasche *h* und verbindet *f* durch geeignete Drehung des Hahnes *l* mit der Außenluft. Hierauf läßt man aus einer Pipette 10 cm^3 $^1/_2$ n. Normalnatronlauge in das Filterröhrchen einfließen und sorgt, nötigenfalls durch Kneten und Auflockern des Gaze- und Asbestpfropfens mittelst eines Glasstabes *y*, der an seiner ausgezogenen Spitze hakenförmig gebogen ist, dafür, daß die Lauge sich möglichst mit dem gelben Niederschlage mischt und diesen auflöst, was in der Regel

schnell erfolgt. Ungelöst gebliebene Teile erkennt man bei genauer Besichtigung der Filterpfropfen leicht an ihrer gelben Farbe. War die zugesetzte Menge Natronlauge zur völligen Lösung des Niederschlages nicht ausreichend, so setzt man weitere 5 oder 10 *cm*³ ¹/₂ n. Natronlauge hinzu, nachdem die zuerst zugesetzte Portion in den Rezipienten *f* hineingetropft bzw. abgesogen worden ist. Man notiert jetzt sofort das zugesetzte Volumen ¹/₂ n. Natronlauge, spült den Glasstab *g*, den man so lange im Filterrohr *d* belassen hat, mit destilliertem Wasser ab, wobei man das Waschwasser in *d* hineinlaufen läßt, setzt den Gummistopfen *k* wieder auf das Filterröhrchen *d*, saugt gut ab und läßt das Filtrat aus *f* nach Öffnen des Quetschhahns *q* und Verbindung von *f* mit der Außenluft in den Kolben *a* möglichst abfließen. Nun setzt man auf den Ring des Stativs einen anderen *a* gleichen und mit 100 *cm*³ destillierten Wassers beschickten Kolben und saugt in kleinen Fraktionen von etwa 20 *cm*³ das Waschwasser durch das Filterrohr *d*, wobei man jede in *f* übergeführte Fraktion gesondert in den Kolben *a* abläßt und mit rotem Lackmuspapier auf ihre Reaktion prüft. Die letzte Fraktion darf bei richtiger Handhabung des Apparates rotes Lackmuspapier auch nicht im geringsten mehr bläuen. Ist dies wider Erwarten dennoch der Fall, so wascht man mit kleinen Mengen destillierten Wassers weiter aus, bis keine Blaufärbung des Papiers mehr erfolgt. Der Inhalt des Kolbens *a* wird nun auf einer Asbestplatte zum Sieden erhitzt und darin so lange (etwa 15 Minuten lang) erhalten, bis die aus dem Halse entweichenden Dämpfe angefeuchtetes rotes Lackmuspapier, auch nach längerer Einwirkung (etwa nach 1 Minute) nicht mehr bläuen, also frei von Ammoniak sind. Man entfernt den Kolben *a* nunmehr von der Flamme, setzt einige wenige Tropfen Phenolphthaleinlösung (7) zu, titriert sofort mit ¹/₂ n. Salzsäure bis zur Entfärbung zurück und läßt aus einer zweiten Bürette wieder so viel ¹/₂ n. Natronlauge hinzufließen, bis die Flüssigkeit schwach rot gefärbt ist. Hierauf erhitzt man sie nochmals zum Sieden, läßt etwa 2 Minuten lang kochen und setzt dann vorsichtig so viel ¹/₂ n. Salzsäure zu, bis gerade Entfärbung eingetreten ist. Zu der Menge ¹/₂ n. Natronlauge, die man in das Filterrohr gebracht hat, addiert man nun das der Bürette entnommene Quantum ¹/₂ n. Natronlauge und subtrahiert von der Summe das verbrauchte Quantum ¹/₂ n. Salzsäure. Die Differenz gibt die Menge Phosphorsäure (P_2O_5) an, welche in der zur Verbrennung gelangten Menge Substanz enthalten war, und zwar entspricht 1 *cm*³ ¹/₂ n. Natronlauge 0·001268 *g* P_2O_5 oder 0·0005536 *g* P.

Beispiel:

Zur Verbrennung verwandte Menge Substanz: 2·5 *g*.

Zur Auflösung des Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammon im Filterrohr verwandte Menge ¹/₂ n. Natronlauge	10·0 *cm*³
Aus der Bürette zugesetzte ¹/₂ n. Natronlauge	2·3 „
Gesamtverbrauch an ¹/₂ n. Natronlauge	12·3 *cm*³
Zum Zurücktitrieren verbrauchte ¹/₂ n. Salzsäure	5·6 „
Differenz	[illegible] *cm*³

2·5 *g* Substanz enthalten also:

$$7·7 \times 0·0001268\,g\ P_2P_5 = 0·0097636\,g \text{ entspr. } 0·39\%\ P_2O_5$$
$$\text{oder } 7·7 \times 0·0005536\,g\ P = 0·0042627\,g \quad „ \quad 0·17\%\ P.$$

Zur Orientierung sei bemerkt, daß man am zweckmäßigsten von Pflanzensamen, Muskelfleisch, phosphorärmeren tierischen bzw. menschlichen Organen 0·5—1·0 *g*, von phosphorreichen Organen (Gehirn, Nervensubstanz, Hoden, Ovarien u. dgl. m.) 0·25—0·50 *g*, von Blut etwa 5 cm^3 verwendet. Ist die zur Fällung gelangte Menge P_2O_5 zu groß, so geht die Filtration erheblich langsamer vor sich, und die Operation wird hierdurch viel zeitraubender, ohne an Genauigkeit zu gewinnen.

Anmerkung. Der vorstehend beschriebene Apparat zur Phosphorbestimmung nach *A. Neumann* kann von der Firma C. Gerhardt in Bonn in zwei verschiedenen Größenverhältnissen fertig bezogen werden.

Das Arbeiten mit optisch-aktiven Kohlenstoffverbindungen.

Von Dr. **Egon Eichwald**, Halle.

Allgemeine Bemerkungen.

Optisch-aktive Stoffe nennt man solche Verbindungen, die imstande sind, die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen. Sie treten in 2 aktiven Formen auf, einer rechts- und einer linksdrehenden. Außer in ihrer Drehungsrichtung unterscheiden sich diese Formen noch in dem Falle, daß sie kristallisieren, durch die Gestalt ihrer Kristalle, die Spiegelbilder voneinander darstellen. Die übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind die gleichen, jedoch bestehen häufig Unterschiede im Schmelzpunkt, Siedepunkt, dem spez. Gewicht etc. gegenüber den optisch-inaktiven Verbindungen.

Die einzige bisher befriedigende Theorie der optischen Aktivität stammt von *van't Hoff* her. Auch *le Bel* ist unabhängig von *van't Hoff* zu dieser Auffassung gelangt. Sie gipfelt bekanntlich in der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, d. h. einem Kohlenstoffatom, das mit 4 ungleichen Gruppen verbunden ist. Nur solche Verbindungen können nach *van't Hoff* und *le Bel* optische Aktivität zeigen.

Auf Grund unserer heutigen Auffassung müssen wir allerdings die ursprüngliche Auffassung insofern modifizieren, als es optisch-aktive Verbindungen, z. B. Inosit gibt, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom im *van't Hoff*schem Sinne enthalten. Wohl aber sind auch beim Inosit die beiden aktiven Komponenten Spiegelbilder von einander. Sie sind raumchemisch folgendermaßen zu formulieren:

OH H | H OH
HO H OH OH | OH OH H OH
H H H H | H H H H
OH OH | OH OH

Allgemein läßt sich also sagen, daß eine Substanz dann imstande ist, in optisch-aktiven Formen aufzutreten, wenn sie in zwei Formen existieren kann, deren eine das Spiegelbild der anderen ist. Dies ist aber mit Ausnahme einiger weniger Verbindungen vom Typus des Inosits nur bei jenen Stoffen der Fall, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen. Solche Verbindungen verlieren die Aktivität, sobald die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms verschwindet. Auch ist eine wichtige Stütze der Theorie, daß durch Vertauschen zweier Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom die Verbindung in ihren optischen Antipoden übergeführt wird.

Außer Kohlenstoff vermögen noch eine Reihe anderer Elemente asymmetrische, optisch-aktive Verbindungen zu liefern, so Stickstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Zinn und Kobalt. Hier interessieren uns aber nur die biochemisch wichtigen Kohlenstoffverbindungen.

Bevor wir die Methoden besprechen, nach denen man im Laboratorium optisch-aktive Substanzen darstellt, noch einige Worte über ihre Rolle in der Biologie. Ihre Bedeutung erhellt zur Genüge daraus, daß die Mehrzahl der Stoffe, die die organische Welt zusammensetzen, aktiv sind: z. B. die Kohlehydrate, die Eiweißstoffe, viele Alkaloide und Farbstoffe. Ihre ganze Wichtigkeit aber ergibt sich, wenn man die neueren Forschungen *Emil Fischers* sowie *Abderhaldens* und seiner Schüler berücksichtigt. Von diesen Forschern wurde nämlich gezeigt, daß die kohlehydratspaltenden Fermente nur die eine, in der Natur vorkommende Komponente des Substrates zu spalten vermögen, Hefe z. B. nur die d-Glukose, nicht die synthetisch gewonnene l-Glukose. Auch für aktive Polypeptide gilt dasselbe Gesetz. Die Peptasen sind nur auf eine der beiden möglichen Konfigurationen eingestellt, und zwar auf die natürlich vorkommende.

Das Maß der Drehung.

Was die zahlenmäßige Feststellung des Drehungsvermögens einer Substanz angeht, so ist folgendes zu beachten:

Die Drehung ist selbstverständlich abhängig von der Schichtlänge und wird meistens auf 1 *dcm* bezogen. Sie ändert sich ferner stark mit der Temperatur und vor allem stark mit der Wellenlänge des Lichtes. Bei genauen Messungen bedient man sich deshalb stets einer Natriumlampe. Auch vom Medium, in welchem die Substanz gelöst ist, hängt die Drehung ab, häufig sogar der Richtung nach. Ebenfalls ist die spezifische Drehung abhängig von der Konzentration der Lösung (vgl. hierzu Bd. I dieses Werkes, S. 590).

Man gibt gewöhnlich entweder die spezifische oder die molekulare Drehung einer Substanz an.

Unter spezifischer Drehung versteht man die Drehung der Substanz im 1 *dcm*-Rohr, wenn 1 *g* in 1 cm^3 gelöst ist. Beträgt also die Schichtlänge l *dcm* und sind a *g* in b cm^3 gelöst, so ist $[\alpha]_D = \frac{b \cdot \alpha}{l \cdot a}$. In der Praxis

kennt man meistens außer a, dem Gewicht der Substanz, noch das Gewicht g der gesamten Lösung, d. h. Substanz + zugefügtes Lösungsmittel. Man bestimmt dann noch mittelst eines Pyknometers das spezifische Gewicht = s und erhält $b = \frac{g}{s}$. Dann ist $[\alpha] = \frac{b \cdot \alpha}{l \cdot a} = \frac{\alpha \cdot g}{l \cdot a \cdot s}$. Es genügt also zur Bestimmung der spezifischen Drehung einer Substanz, sie in einem Wägeglas abzuwiegen, dazu eine genau gewogene Menge Lösungsmittel zu fügen, die Drehung abzulesen und das spezifische Gewicht zu bestimmen.

Beispiel: Es seien 0·2740 *g* einer Substanz abgewogen und mit Alkohol verdünnt. Das Gesamtgewicht der Lösung betrage 2·5290 *g*. Das spezifische Gewicht sei = 0·8410 *g*. Die Drehung α^{20} im 1 *dcm*-Rohr = + 0·89°.

$$\text{Also: } [\alpha]_D^{20} = \frac{2 \cdot 5290 \,.\, 0 \cdot 89}{0 \cdot 8410 \,.\, 0 \cdot 274} = + 9 \cdot 77^\circ$$

Das Zeichen D bedeutet hier, daß die Drehung für die Linie D des Natriums bestimmt ist, der obere Index gibt die Temperatur der Messung an.

Häufig kennt man den Prozentgehalt einer Lösung an der aktiven Substanz in 100 *cm*³. $\frac{g}{s}$ ist dann in obiger Formel = 100, a = dem Gehalt in 100 *cm*³ = p. Also wird $[\alpha] = \frac{\alpha \,.\, 100}{l \,.\, p}$.

Um anzudeuten, mit welchem Fehler die Messung einer spezifischen Drehung behaftet ist, fügt man vielfach zu dem gefundenen Wert noch diesen möglichen Fehler in Klammern hinzu, z. B.: $[\alpha] = 20 \cdot 3^\circ \; (\pm 0 \cdot 20^\circ)$.

Die Fehler der Wägungen kommen für gewöhnlich nicht in Betracht gegenüber dem Fehler des Drehungswinkels. Ist dieser Fehler z. B. bei der obigen Messung = 0·01°, so erhält man als Fehler von

$$[\alpha]_D: \pm \frac{2 \cdot 5290 \,.\, 0 \cdot 01}{0 \cdot 8410 \,.\, 0 \cdot 274} = \pm 0 \cdot 11^\circ$$

Es ist also: $[\alpha]_D^{20} = + 9 \cdot 77^\circ \; (\pm 0 \cdot 11^\circ)$.

Die Molekulardrehung erhält man aus der spezifischen Drehung, indem man mit dem Molekulargewicht multipliziert.

Verstärkung der Drehung.

Von besonderer Bedeutung und häufig von großem praktischen Wert ist noch folgendes: Es hat sich herausgestellt, daß zahlreiche optisch-aktive Substanzen infolge der Bildung von komplexen Molekülen mit Molybdänsäure, Wolframsäure, Berylliumsalzen, vor allem auch mit Uranylsalzen eine sehr erhebliche, oft 100fache Erhöhung ihrer Drehung erfahren. Ferner wirken erhöhend die Sauerstoffverbindungen des Bors, des Arsens und des Antimons. Voraussetzung ist, daß der optisch-aktive Stoff freie Hydroxylgruppen enthält, da diese nötig sind, um die komplexe Verbindung zu liefern.

Von dieser Eigenschaft macht man hauptsächlich dann Gebrauch, wenn es sich um schwachdrehende Stoffe handelt, deren Drehung man ohne dieses Verstärkungsmittel kaum oder nur mit geringer Exaktheit verfolgen könnte. So hat *Walden* bei seinen klassischen Untersuchungen die Drehung der Apfelsäure durch Zusatz von Uranylnitrat erhöht. Er fand [1], daß die Erhöhung abhängig ist von den Mengen der zugesetzten Lauge und des Uranylnitrats, daß sie aber nicht ständig damit wächst, sondern einem Maximum zustrebt. Dieses Maximum ist erreicht, wenn auf eine Molekel der Oxygruppe mindestens eine Molekel Uranylsalz und die zur Neutralisierung der Karboxylgruppen, sowie der mit diesen Uranylresten verbundenen Säuremenge erforderliche Quantität Alkali (im Falle der Äpfelsäure insgesamt 4 Molekel) vorhanden ist.

Es wurde zu einer Lösung der Äpfelsäure zuerst wässeriges Kalihydrat, dann die Uranyllösung hinzugefügt und alsdann die klare, hellgelbe Flüssigkeit untersucht.

Walden fand z. B. folgende Werte:

10·8 *g* KOH in 100 cm^3 H_2O gelöst. 40 *g* käufliches kristallinisches Uranylnitrat in 100 cm^3 H_2O gelöst.

l-Äpfelsäure 13·0 *g* auf 100 cm^3 gelöst.

Die Drehung der Äpfelsäurelösung ohne Zusatz ergab für die l-Äpfelsäure: $[\alpha]_D = -0·77^0$.

Dann wurde 1 cm^3 Äpfelsäurelösung, 2 cm^3 obiger Kalilauge mit Wasser auf 20 cm^3 verdünnt: $[\alpha]_D = -3·0^0$.

Weiterhin wurden 1 cm^3 Äpfelsäurelösung + 2 cm^3 KOH + 1·5 cm^3 Uranylsalzlösung auf 20 cm^3 aufgefüllt: $[\alpha]_D = -475^0$.

Dieses entspricht dem Maximum der Drehung. Es ist mehrere 100mal größer als die Drehung der freien Säure.

Außer Äpfelsäure zeigten derartige Erhöhungen der Drehung durch alkalisches Uranylnitrat: Weinsäure, Weinsäuremonomethylester, Chinasäure und Mandelsäure.

Dagegen zeigten keine Erhöhung solche Säuren, denen freie Hydroxylgruppen fehlten, z. B. Chlorbernsteinsäure und Amylessigsäure.

Auch in alkoholischer Lösung ergab sich bei den hydroxylhaltigen Säuren eine bedeutende Erhöhung der Drehung.

Optische Reinheit.

Vor allem ist es wichtig, in einem bestimmten Fall entscheiden zu können, ob eine Substanz „optisch rein" ist, wie der technische Ausdruck lautet, oder ob sie durch Razemkörper verunreinigt ist. Falls die Substanz bereits vorher in reinem Zustand bekannt war, genügt die Bestimmung der spezifischen Drehung. Handelt es sich jedoch um neue Verbindungen, so muß man auf andere Art einen Einblick zu gewinnen suchen. Ist die Substanz durch fraktionierte Kristallisation mittelst einer andern aktiven

[1]) *Walden,* Ber. **30**. S. 2890 (1897).

Verbindung erhalten worden, so ist es am zweckmäßigsten, so lange mit dem fraktionierten Kristallisieren fortzufahren, bis eine Erhöhung der spezifischen Drehung durch weiteres Kristallisieren nicht mehr stattfindet.

Wir werden sehen, daß in vielen Fällen ein einmaliges Kristallisieren genügt, um die optischen Antipoden von einander zu trennen. In diesem Falle hat man einen hinreichenden Beweis für die optische Reinheit der erhaltenen Substanzen daran, daß die Drehungen der beiden Antipoden numerisch gleich, aber entgegengesetzt sind.

Bei Substanzen, die durch Abbau gewonnen sind und von denen nur eine der beiden möglichen Konfigurationen bekannt ist, gelingt es häufig, die Substanz durch einfache chemische Operationen in eine schon bekannte optisch aktive Verbindung überzuführen und dadurch ihre optische Reinheit zu bestimmen. Es ist hierbei aber zu berücksichtigen, daß häufig bei chemischen Prozessen größere oder geringere Razemisierungen stattfinden.

Mutarotation.

Viele Substanzen, besonders solche aus der Zuckerreihe, zeigen die merkwürdige Eigenschaft, frisch gelöst eine andere spezifische Drehung zu haben, als wenn sie sich einige Zeit in Lösung befinden. Von einer Razemisierung, über die wir weiter unten sprechen werden, unterscheidet sich dies Phänomen dadurch, daß der schließlich erreichte Drehungswert konstant bleibt, während bei Verbindungen, die sich razemisieren, die Drehung allmählich bis zum Nullpunkt sinkt. Auch kann bei Substanzen, die Mutarotation zeigen, durch Wiedergewinnung der festen Substanz aus der Lösung der anfängliche Wert von neuem erreicht werden.

Praktisch verfährt man bei solchen Substanzen in der Weise, daß man möglichst schnell die erste Ablesung macht, um den Anfangswert der Drehung zu ermitteln. Dann wartet man, bis die Drehung sich nicht mehr verändert, liest von neuem ab und berechnet jetzt den endgültigen Wert. Bei den verschiedenartigen Zuckern wird durch geringe Mengen Ammoniak das Erreichen des Endwertes außerordentlich beschleunigt. Durch Lösen des Zuckers in 0·1%igem Ammoniak ist es möglich, sofort den Endwert abzulesen. Andrerseits hat *Wren*[1]) beobachtet, daß l-Benzoin-oxim, das in Azeton, Azetophenon und Benzaldehyd Mutarotation zeigt, durch Zusatz eines Tropfens Piperidins zu der Azetonlösung an der Änderung der Drehung verhindert wird. Da auch sonst die Mutarotation des l-Benzoin-α-oxims in ketonischen Lösungsmitteln häufig ausbleibt, so scheint es, daß es einer katalytischen Auslösung der Mutarotation in diesem Falle bedarf.

Allgemeine Regeln lassen sich kaum geben, da je nach der Substanz die Ursachen der Mutarotation verschieden sind.

Razemate und Konglomerate.

Durch Synthese erhält man stets optisch inaktive Verbindungen, da sich die beiden Antipoden in gleicher Menge bilden. Man nennt solche

[1]) *Wren*, Journ. Chem. Soc. 95, 1593—1612; C. 1909 II, [illegible]

Gemische Razemate. Sie lassen sich nach den später beschriebenen Methoden in ihre Komponenten zerlegen. Nicht möglich ist diese Zerlegung jedoch bei der sogenannten intramolekularen Kompensation, wie im Falle der Mesoweinsäure.

Bei den flüssigen und gelösten Verbindungen läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit bestimmen, ob bei den Razemkörpern eine chemische Verbindung der Komponenten stattgefunden hat oder nicht. Bei den festen Substanzen jedoch sind drei verschiedene Formen der Komponenten möglich und festgestellt:

1. Die chemische Vereinigung der Komponenten: Die razemischen Verbindungen im engeren Sinne.
2. Konglomerate, in denen beide Formen nebeneinander existieren.
3. Mischkristalle.

Von Bedeutung sind vor allem die beiden ersten Fälle. Ob eine feste Substanz ein Razemkörper ist oder ein Konglomerat, läßt sich leicht entscheiden durch das Studium der Schmelzpunktkurve.

Hat man es nämlich mit einem Konglomerat zu tun, so wird ein Hinzufügen von aktiver Substanz zu dem inaktiven Gemisch den Schmelz-

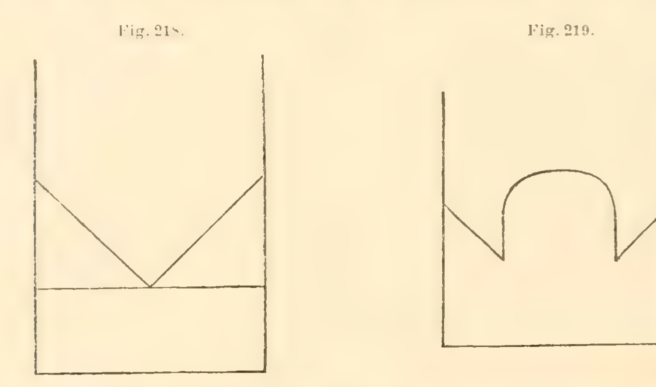


Fig. 218. Fig. 219.

punkt erhöhen. Der Schmelzpunkt einer reinen Substanz wird ja bekanntlich durch Vermischen mit einer anderen Substanz herabgedrückt. Hat man also z. B. eine optisch reine d-Verbindung, so wird Hinzumischen von l-Verbindung den Schmelzpunkt dauernd herabdrücken. Ebenso auch umgekehrt das Hinzumischen von d-Verbindung zu reiner l-Verbindung. Man sieht leicht ein, daß ein äquimolekulares inaktives Gemisch von 50% d- und 50% l-Verbindung den tiefsten Schmelzpunkt hat, demnach also Hinzufügen von aktiver Substanz den Schmelzpunkt des Konglomerates erhöht. Die Schmelzpunktkurve wird also obenstehende Gestalt zeigen.

Anders ist der Verlauf, falls es sich um eine razemische Verbindung handelt. Dann wird durch Zufügen geringer Mengen aktiver Substanz der Schmelzpunkt des Razemkörpers vermindert, die Gestalt der Schmelzpunktkurve also die der Fig. 219 sein. Die seitlichen Äste beziehen sich auf

die Schmelzpunkte der optisch reinen Körper, in denen geringe Mengen von Razemkörper gelöst sind. Für die Charakterisierung des inaktiven Razemkörpers kommt nur der mittlere Teil der Kurve in Frage.

Um das Ergebnis kurz zu wiederholen, folgt also, daß bei einem inaktiven Konglomerat der Schmelzpunkt durch Hinzumischen von etwas aktiver Substanz erhöht, bei einem razemischen Gemisch dagegen herabgedrückt wird.

Chemische Arbeitsmethoden.

I. Die Isolierung natürlich vorkommender optisch aktiver Körper.

Die Isolierung solcher Körper bietet im allgemeinen keine größeren Schwierigkeiten als wie die anderer chemischer Substanzen. Nur sind natürlich alle jene weiter unten (S. 633) erwähnten Möglichkeiten von Razemisierungen zu berücksichtigen, da sonst häufig beim Aufarbeiten der Substanzen schwach drehende oder gar inaktive Produkte erhalten werden.

Ein wichtiger, viel verwendeter Körper, der optisch aktive Amylalkohol, ist besonders sorgfältig hinsichtlich seiner Reindarstellung bearbeitet worden. Er kommt im Gärungsamylalkohol vor, gemischt in der Hauptsache mit Isoamylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$. Von diesem unterscheidet er sich dadurch, daß er schwieriger mit Chlorwasserstoffgas reagiert. Hierauf sowie auf der schwereren Löslichkeit seines 3-Nitrophthalsäureesters beruht die folgende Darstellungsmethode:

Isolierung von aktivem Amylalkohol.[1] $\frac{CH_3}{C_2H_5}>CH.CH_2.OH$

Um zu reinem aktiven Amylalkohol zu gelangen, wurde Amylalkohol des Handels einer Vorbehandlung nach der *Le Bel*schen Methode in [illegible] Modifikation unterworfen. Der Alkohol wurde mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und 3 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Schütteln mit Wasser von Salzsäure befreit und dann durch fraktionierte Destillation das Amylchlorid vom unveresterten Alkohol getrennt. Durch [illegible] Wiederholung dieser Operation mit dem jedesmal zurückgewonnenen Alkohol erhielt man ein Produkt, dessen Drehungswinkel α_D = [illegible]° (l = 1) betrug, während das Ausgangsmaterial α_D = [illegible] 1.3° zeigte.

Dann wurden 290 g 3-Nitrophthalsäure $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$ mit 180 g Amylalkohol und [illegible] g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt und nach Entfernen der Schwefelsäure durch Wasser der unveresterte Amylalkohol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff vermischt. Aus dieser Lösung schieden sich 224 g in Kristallen ab, die unscharf bei 100—112° schmolzen. Diese Substanz wurde systematisch nach dem Prinzip der fraktionierten Kristallisation in der Weise umkristallisiert, daß die Mutterlauge des höher schmelzenden Produktes stets zum Auflösen der nächst niedriger schmelzenden Kristalle verwendet wurde. Der Schmelzpunkt stieg beim Umkristallisieren anfangs sehr beträchtlich, [illegible]

[1] *W. Marckwald* und *A. Mc Kenzie*, Ber. 34, 485 (1901).

aber immer unscharf. Später stieg der Schmelzpunkt nur noch langsam und wurde immer schärfer, bis er bei 113·5—114·5° fast scharf und konstant wurde. Es gelang so, die 224 *g* Rohprodukt so zu zerlegen, daß 78 *g* reine, hochschmelzende Verbindung erhalten wurden. Das Drehungsvermögen dieser reinen aktiven 1-Amyl-3-nitrophthalsäure betrug in Azeton +6·5°.

Zur Gewinnung des Alkohols wurde der Ester mit verdünnter Natronlauge in der Kälte verseift. Der abgeschiedene Alkohol wurde mit Wasserdämpfen abdestilliert, über Pottasche getrocknet und destilliert. Er sott bei 128°, zeigte das spezifische Gewicht d_4^{20} = 0·816 und das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -5·90°$.

Auch durch Überführen des käuflichen Amylalkohols in die Amylschwefelsäuren und fraktionierte Kristallisation der Bariumsalze ist eine Trennung des Isoamylalkohols von dem optisch aktiven Amylalkohol zu erzielen.

II. Die Razemkörper und ihre Darstellung.

Durch Synthese eines Stoffes mit asymmetrischem Kohlenstoffatom erhalten wir stets beide optisch aktiven Komponenten in äquimolekularem Gemisch, die dann unter Umständen eine razemische Verbindung liefern. Wie wir aus solchen Razemkörpern die optisch-aktiven Substanzen darstellen, soll weiter unten (S. 645) behandelt werden. Hier interessiert uns zunächst das umgekehrte Problem, wie man nämlich aus einem optisch-aktiven Körper den entsprechenden inaktiven Körper gewinnt.

Einen solchen Vorgang nennt man Razemisierung, und zwar unterscheidet man Razemisierung unter dem Einfluß irgend eines chemischen Agens und sogenannte Autorazemisierung, die freiwillig verläuft. Im Gegensatz zu der oben (S. 629) betrachteten Mutarotation besteht eine Autorazemisierung darin, daß die Drehung allmählich bis zum Werte Null herabsinkt und durch nachträgliche physikalische Operationen, wie Kristallisieren und erneutes Auflösen, Destillieren etc. nicht wieder der ursprüngliche aktive Zustand hergestellt werden kann.

Präparative Bedeutung erhält der Vorgang der Razemisierung dann, wenn wir eine Substanz nur in der einen ihrer optisch-aktiven Formen kennen. Um dann die andere durch Spaltung darzustellen, ist es vorher nötig, die in der Natur vorkommende aktive Komponente in den razemischen Zustand überzuführen und aus dem Razemat mit Hilfe einer der Spaltungsmethoden die andere optisch-aktive Komponente zu gewinnen. Dieses Verfahren haben *Abderhalden* und *Weil*[1], sowie *Frank Lee Pyman*[2] bei der Darstellung von d-Histidin eingeschlagen.

Razemisierung von l-Histidin mittelst Barytwasser.

Das natürliche l-Histidin läßt sich mittelst konzentrierter Salzsäure razemisieren, bedeutend leichter aber durch Erhitzen mit Barytwasser im Autoklaven.

50 *g* Histidinmonochlorhydrat in 300 *cm*³ heißen Wassers gelöst, werden mit 150 *g* Baryt 5 Stunden lang bei 5 Atmosphären Druck im Autoklaven erhitzt. Nach dem Öffnen macht sich starker Ammoniakgeruch bemerkbar und rotes Lackmuspapier wird

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **77**. 435 (1912).
[2]) Journal of Chem. Soc. London. **99**. 1386 (1911).

durch die Dämpfe rotblau gefärbt. Das hellbraun gefärbte Gemisch wird in 2 l siedenden Wassers gelöst und heiß abfiltriert. Der Rückstand wiegt bei 95° getrocknet 20 g und erwies sich als Baryumkarbonat. Aus dem Filtrat wird der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag zweimal mit je 500 ccm Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum bis auf etwa 1 l eingeengt und zweimal eine Stunde lang mit je 80 g Bleioxyd gekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert und nach dem Auswaschen der Rückstände das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Entfernen des letzteren aus dem Filtrat durch Durchleiten von Luft wird mit Tierkohle entfärbt und schließlich im Vakuum bei etwa 40° bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die vereinigten Kristallfraktionen geben nach einmaligem Umkristallisieren aus etwa der 10fachen Menge kochenden Wassers eine Ausbeute von 19 *g* dl-Histidin = 51% der Theorie.

In 3%iger Lösung zeigt die Substanz im Natriumlicht keine Drehung des polarisierten Lichtes. Mit Hilfe von Weinsäure läßt sich daraus d- und l-Histidin darstellen.

Als weitere Beispiele für Razemisierungen durch chemische Agentien erwähnen wir folgende:

Leucin gibt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 165° inaktives Leucin[1].

Aktive Asparaginsäure läßt sich razemisieren durch Erhitzen mit wässeriger Salzsäure auf 170—180°[2].

Glutaminsaures Ammon verwandelt sich bei 180° in l-Glutimid. d-Valeriansäure razemisiert sich beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure[3].

Besonders leicht razemisiert sich der optisch-aktive Amylalkohol. Bereits bei der Darstellung des Alkoholates wird er inaktiv.

Wir könnten die Beispiele beliebig vermehren, da die Mehrzahl der Verbindungen mit e i n e m asymmetrischen Kohlenstoffatom sich durch Erhitzen mit Säuren, Alkalien oder anderen Stoffen razemisieren lassen. Gerade deshalb ist das Arbeiten mit optisch-aktiven Stoffen oft so sehr viel mühsamer als das Arbeiten mit inaktivem Material, da man beständig auf die Möglichkeit einer unerwünschten Razemisierung Rücksicht nehmen muß. Ja, zahlreiche Reaktionen sind überhaupt nicht ohne weitgehende oder sogar totale Razemisierung auszuführen. Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind in der Regel beständiger.

Razemisierung bei chemischem Umsatz.

a) Inaktivierung.

Von der eigentlichen Razemisierung bei chemischen Reaktionen muß man die **Inaktivierung** im engeren Sinne unterscheiden, d. h. das Verschwinden der optischen Aktivität infolge Aufhörens der Asymmetrie.

Dies ist z. B. der Fall beim Überführen des optisch-aktiven Amylalkohols in Methylbutan durch Reduktion mit Wasserstoff:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH - CH_2OH + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH - CH_3 + H_2O$$

[1] *E. Schulze* und *E. Bosshard*, Ber. **18**, 388 (1885).

[2] Ber. **19**, 1694 (1886).

[3] M. **3**, 228 (1882).

Auch bei der Amidierung von optisch-aktiven Dibromhydrin handelt es sich nicht um eine eigentliche Razemisierung, sondern um Inaktivierung [1]:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_2Br & & CH_2Br & & CH_2Br & & CH_2NH_2 \\ | & & | & & | & & | \\ CHBr & \xrightarrow{NH_3} & CH \diagdown & + HBr \xrightarrow{NH_3} & CH.OH & \xrightarrow{NH_3} & CH.OH \\ | & & | \quad\; O & & | & & | \\ CH_2OH & & CH_2 \diagup & & CH_2NH_2 & & CH_2NH_2 \end{array}$$

d-Dibromhydrin — i-Diaminoglyzerin

Eine der Aminogruppen ist in eine andere Stellung getreten als das mittelständige Bromatom und infolgedessen die Asymmetrie der Verbindung aufgehoben. Bei der Amidierung des Monobromhydrins bleibt die Aktivität erhalten.

$$\begin{array}{ccc} CH_2Br & & CH_2.NH_2 \\ | & & | \\ CH.OH & \xrightarrow{NH_3} & CH.OH \\ | & & | \\ CH_2OH & & CH_2OH \end{array}$$

d-Monobromhydrin d-Aminoglyzerin

b) Eigentliche Razemisierung.

Für eigentliche Razemisierung beim chemischen Umsatz gibt es wieder sehr zahlreiche Beispiele. Häufig hängt es von den Bedingungen der Reaktion, der Temperatur etc. ab, ob Razemisierung eintritt oder nicht. So z. B. erhielt *Kekulé* aus l-Äpfelsäure mit Bromwasserstoff inaktive Brombernsteinsäure.[2])

Walden dagegen gelang es, aktive Brombernsteinsäure darzustellen, indem er bei niedriger Temperatur arbeitete.

Autorazemisierung.

Besonders interessant sind die Erscheinungen der Autorazemisierung. In ihrer Fähigkeit, freiwillig sich zu razemisieren, zeigen sich häufig die Einflüsse ganz bestimmter Atome im Moleküle. So hat *Walden* [3]) gefunden, daß zahlreiche Bromfettsäuren und ihre Ester sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur razemisieren, während die entsprechenden Chlorfettsäuren praktisch beständig sind.

Autorazemisierung von Brombernsteinsäureestern.

d-Brombernsteinsäurediisobutylester zeigte vor der Destillation im Vakuum eine Drehung $[\alpha]_D = +29{\cdot}20^0$.

Nach der ersten Destillation betrug die Drehung $[\alpha]_D$: $+13{\cdot}2^0$.

Nach der zweiten Destillation $[\alpha]_D$: $+3^0$.

[1]) *Abderhalden* und *Eichwald*, Ber. **48**. (1848) (1915).

[2]) Ann. **130**. 25 (1864).

[3]) *Walden*, Ber. **31**. 1416 (1898).

d-Brombernsteinsäuredimethylester $\begin{matrix} CHBr \cdot COOCH_3 \\ CH_2 \cdot COOCH_3 \end{matrix}$ hatte ursprünglich eine Drehung von + 48·30°. Nach 3 jährigem Aufbewahren im Dunkeln drehte er nur noch + 28°.

Noch stärker war die Autorazemisierung bei d-Brombernsteinsäurediäthylester:

$[\alpha]_D$ im September 1894 + 40·9°
$[\alpha]_D$ im Mai 1898 + 9·0°

d. h. eine Abnahme von 77%.

Demgegenüber zeigten die entsprechenden Chlorverbindungen kaum eine Änderung.

d-Chlorbernsteinsäuredimethylester:

$[\alpha]_D$ im September 1894 (Schichtlänge 100 mm) + 52·1°
$[\alpha]_D$ im Mai 1898: + 51·8°

Besonders stark ist die Autorazemisierung bei Substanzen, in denen sich am asymmetrischen Kohlenstoffatom eine Phenylgruppe befindet.

d-Phenylbromessigsäure $C_6H_5CHBrCOOH$ hatte im Januar 1895 eine Drehung $[\alpha]_D = 154·4°$ }
im Mai 1898 $[\alpha]_D$: 0 } gemessen in Benzollösung.

Die entsprechende d-Phenylchloressigsäure war kaum verändert.

Partielle Razemisierung

Von einer partiellen Razemisierung im Gegensatz zu einer totalen spricht man, wenn bei einer Substanz mit einem oder mehreren asymmetrischen aktiven Kohlenstoffatomen eines dieser asymmetrischen aktiven Atome razemisiert wird, dagegen die anderen ihre Aktivität beibehalten. Da es sich hierbei um sogenannte diastereomere Körper handelt, d. h. Körper, die infolge der Stereoisomerie ganz verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften haben, so entstehen bei der partiellen Razemisierung aus einem Ausgangsstoff zwei Stoffe.

Dies Verfahren ist wichtig geworden in der Zuckerreihe bei der Umwandlung von Glukonsäure in Mannonsäure, sowie Gulonsäure in Idonsäure. Ebenso wie sich aus Glukonsäure hierbei Mannonsäure bildet, so auch umgekehrt aus Mannonsäure die Glukonsäure. Nach *Emil Fischer*[1]) unterscheiden sich beide Säuren dadurch voneinander, daß das als asymmetrisch bezeichnete Kohlenstoffatom in beiden verschiedene Konfiguration hat, während in bezug auf die übrigen asymmetrischen Atome beide Säuren die gleiche Konfiguration aufweisen:

CHOH · C[illegible] · CHOH · CHOH · CHOH · CH₂OH

Durch Erhitzen ihrer Laktone mit Chinolin tritt eine Umwandlung in dem bezeichneten Atom ein, und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Säuren, so daß man nachher durch geeignete Methoden die eine von der andern trennen kann.

Darstellung von l-Glukonsäure aus l-Mannonsäure.[1])

10 *g* l-Mannonsaurelakton wurden mit 12·5 *g* Wasser und 20 *g* Chinolin im Ölbade erhitzt und nach dem Verdampfen des Wassers die Temperatur des Gemisches eine Stunde auf 140° gehalten. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelbraun. Sie wurde jetzt mit Wasser und 20 *g* reinem kristallisierten Barythydrat gemischt, das Chinolin mit Wasserdampf abgetrieben, die filtrierte hellbraune Lösung genau mit Schwefelsäure gefällt, mit Tierkohle nahezu entfärbt und nach abermaliger Filtration zum Sirup eingedampft. Aus dem letzteren kristallisiert nach 24 Stunden der größte Teil der unveränderten l-Mannonsäure als Lakton heraus. Dasselbe bleibt ungelöst, wenn man die Masse mit wenig 96%igem Alkohol verreibt; das Filtrat, wiederum zum Sirup verdampft, gibt nach mehrtägigem Stehen eine zweite Kristallisation des Laktons. Zurückgewonnen wurden von dem letzteren im ganzen 60%. Die in der Mutterlauge befindliche l-Glukonsäure wurde durch Kochen mit $CaCO_3$ in das Kalksalz verwandelt. Als in die stark konzentrierte Lösung des letzteren eine Spur kristallisierter l-glukonsaurer Kalk eingetragen war, erfolgte nach mehreren Tagen eine reichliche Kristallisation. Das Salz wurde filtriert und aus wenig warmem Wasser umkristallisiert. Die Menge des reinen Salzes betrug allerdings nur 6% des angewandten l-Mannonsäurelaktons; aber die Quantität der durch die Reaktion entstandenen l-Glukonsäure ist jedenfalls viel größer, da die Reinigung erhebliche Verluste mit sich bringt.

Die Theorie der Razemisierung und der optischen Umkehrung. Razemisierung und Tautomerie.

In manchen Fällen läßt sich die Razemisierung einer Substanz in Beziehung setzen zu ihrer Fähigkeit, sich in eine tautomere Form umzulagern.

Dies ist z. B. der Fall beim l-Benzoin.[2]) Dieser Ketonalkohol lagert sich unter dem Einfluß von Alkali leicht in sein Tautomeres, das Dioxystilben, um nach der Formel:

$$\underset{\text{Benzoin}}{C_6H_5CHOHCOC_6H_5} \rightleftarrows \underset{\text{Dioxystilben.}}{C_6H_5COH{=}COHC_6H_5.}$$

Das l-Benzoin selbst razemisiert sich nicht, da es freiwillig nicht in das Tautomere übergeht. Eine Spur von Alkali genügt jedoch, um die Substanz schnell zu razemisieren.

Ebenso razemisiert sich die Karbanilidoverbindung des l-Benzoins leicht beim Schmelzen.

Als weiteren Fall erwähnen wir die von *Rothe*[3]) studierte Razemisierung der Mandelsäure und Methylmandelsäure.

$$\underset{\text{Mandelsäure}}{C_6H_5CH(OH)C{\scriptstyle{O \atop OH}}} \quad \text{und} \quad \underset{\alpha\text{-Methylmandelsäure (Atrolaktinsäure).}}{C_6H_5C(CH_3)(OH).C{\scriptstyle{O \atop OH}}}$$

Da die Atrolaktinsäure kein freies Wasserstoffatom am aktiven Kohlenstoffatom hat, so ist hier eine Umwandlung in ein Tautomeres

[1]) Ber. **23**. 2611 (1890).

[2]) *Wren*, C. 1909. II. 2006. Journ. Chem. Soc. **95**. 1593—1602.

[3]) *Rothe*, Ber. **47**. 843 (1914).

nicht möglich. Bei der Mandelsäure jedoch ist eine Umwandlung nach folgender Gleichung möglich:

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH \rightleftarrows C_6H_5 \cdot C(OH) = C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

In der Tat razemisiert sich Mandelsäure bei einem Überschuß von Alkali sofort, während Atrolaktinsäure beständig ist.

Die Razemisierung der Säure wurde bei 100° verfolgt. Je 10 cm³ einer n/2·5-Säurelösung wurden mit wechselnden Mengen einer 6 n/2·5-Natronlauge versetzt und mit Wasser auf 20 cm³ aufgefüllt. *Roth* erhielt nachstehende Zahlen:

d-Säure + *cm³* Lauge	Drehwinkel sofort	Drehwinkel nach 1[illegible] Stunden
0·46	8·14°	8·40°
0·91	7·42°	7·42°
1·66	6·66°	6·47°
1·82	6·52°	6·02°
2·71	6·58°	4·02°.

Dagegen änderte sich die Drehung der Atrolaktinsäure nicht:

l-Säure + *cm³* 6 n/2·5-Lauge	Drehwinkel im 2 *dcm*-Rohr sofort	nach 3[illegible] Stunden
0·75	0·58	0·55
1·25	0·66	0·65
		nach 11 Stunden
2·08	0·63	0·65
		nach 21 Stunden
2·08	0·69	0·67

Die optische Umkehrung.

Die Beziehungen zwischen tautomeren Umwandlungen und Razemisierungen sind natürlich keineswegs eine Erklärung für alle Razemisierungsvorgänge, da zahlreiche Razemisierungen bekannt sind, bei denen eine Tautomerie ausgeschlossen ist. Da, wo sie allerdings vorauszusetzen ist, bietet sie eine gute und hinreichende Erklärung für die Razemisierung.

Die Razemisierung im allgemeinen ist durch *E. Fischer* sowie durch *Werner* in engen Zusammenhang gebracht worden zu den Erscheinungen der optischen Umkehrung. Als solche bezeichnet man den zuerst von *Walden* beobachteten Vorgang, daß durch eine Reihenfolge von chemischen Operationen aus einem z. B. rechtsdrehenden Körper nicht wieder dieser rechtsdrehende Konfiguration, sondern der optische Antipode, der linksdrehende Körper erhalten wird. So z. B. erhält man aus d-Alanin mittels Nitrosylbromid l-Brompropionsäure und daraus mittelst Ammoniak l-Alanin. Indem man die Reaktionsfolge nochmals wiederholt, erhält man schließlich folgenden optischen Kreisprozeß:

d-Alanin ⟶ l-Brompropionsäure ⟶ l-Alanin
⟶ d-Brompropionsäure ⟶ d-Alanin.

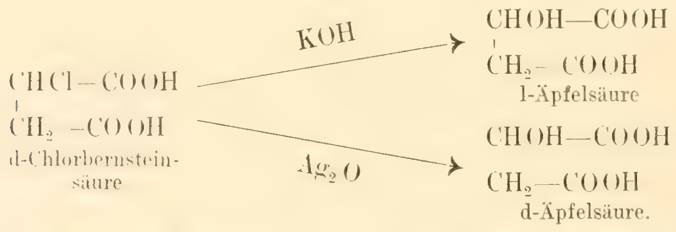
Da das d-Alanin leicht darstellbar ist als Produkt der Hydrolyse von Seide, andrerseits aber das l-Alanin auf synthetischem Wege durch Spaltung

des Razemkörpers erheblich schwieriger zu gewinnen ist, so benützt man die erwähnte Umwandlung präparativ als bequemste Darstellungsmethode von l-Alanin.

Umwandlung von d-Alanin in l-Alanin.[1])

5 *g* d-Alanin werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift von *Walden* mit einem Gemisch von 5·5 *g* konzentrierter Schwefelsäure und 15 *cm*³ Wasser übergossen und dazu unter Kühlung 7·5 *g* Bromkali und 12 *g* Brom gegeben. In das mit Eis gekühlte Gemisch leitet man drei Stunden einen kräftigen Strom von Stickoxyd, gibt dann wieder 4 *g* Brom hinzu und setzt das Einleiten des Gases noch zwei Stunden fort. Um die Hauptmenge des überschüssigen Broms zu entfernen, wurde einige Zeit Luft durch die Lösung geblasen, der Rest durch Schütteln mit Quecksilber gebunden, dann die Brompropionsäure mit Äther ausgeschüttelt, die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand unter geringem Druck destilliert. Die Menge der Säure betrug 5·5 *g* oder 64°/₀ der Theorie. Sie drehte bei 20° im 1-Dezimeterrohre — 39°, so daß sie im Vergleich zu der reinsten bisher dargestellten Säure ungefähr 15°/₀ inaktives Produkt enthielt. Bei der Behandlung mit wässerigem Ammoniak gab die Säure das l-Alanin.

Eine andere Reaktion, bei der optische Umkehrungen stattfinden können, ist die Hydroxylierung von Halogenfettsäuren durch basische Oxyde. *Walden* fand, daß je nach dem Oxyd hierbei die rechts- oder die linksdrehende Oxysäure entsteht. So z. B. bildet sich aus d-Chlorbernsteinsäure mit alkoholischem oder wässerigem Kali die l-Äpfelsäure. Dagegen mit Silberoxyd die d-Äpfelsäure.



In der Mehrzahl der Fälle treten gleichzeitig Razemisierungen auf, die abhängig sind von der Natur der zur Hydroxylierung verwendeten Base, aber auch von den Versuchsbedingungen. Bei Nichteinhalten der genauen Vorschriften kann leicht vollständige Razemisierung eintreten. Wir geben deshalb die *Walden*schen Vorschriften für diese Umwandlung wieder.

Umwandlung von d-Chlorbernsteinsäure in l-Äpfelsäure mit alkoholischem Kali.[2])

Von der reinen d-Chlorbernsteinsäure werden 15 *g* in 200 *cm*³ Methylalkohol gelöst; zu dieser Lösung werden 20 *g* reinstes Kalihydrat, gelöst in 180 *cm*³ Methylalkohol, hinzugefügt. Bei der Polarisation gab die klare Flüssigkeit eine Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +30°$. Wird nun die Lösung in einem Erlenmeyer oder in einer flachen Schale auf dem Wasserbad allmählich erwärmt, so tritt schon nach wenigen Minuten eine kristallinische Ausscheidung auf, während die Rechtsdrehung abnimmt, um bei weiter

[1]) *E. Fischer* und *O. Warburg,* Ann. **340**. 123 (1905).
[2]) *Walden,* Ber. **30**. 3148 (1897).

fortschreitender Salzausscheidung und Erwärmung [illegible]. Beim Verdampfen in der Schale bleibt ein weißes Salzgemisch zurück; [illegible] säure übergossen und wieder zur Trockene verdampft [illegible] Rückstand mit heißem Azeton aus, so geht in dieses Lösungsmittel [illegible] Äpfelsäure über in einer Menge von 7 g, während beim [illegible] Wasser etwa 5 g Fumarsäure erhalten werden.

0·12 g der nicht absolut reinen Säure mit [illegible] Kalihydrat [illegible] und [illegible] Uranylnitratlösung (c = 50) versetzt, wurden mit Wasser auf [illegible] aufgefüllt und unter Erwärmen klar gelöst.

$$l = 2\,dm \quad \alpha_D = -5{\cdot}20^\circ \quad [\alpha]_D = -433^\circ$$

Die natürliche Äpfelsäure, ebenso gemessen, zeigt $[\alpha]_D = -470^\circ$.

Auch wässerige Kalilauge und wässeriges Barytwasser erzeugen aus d-Chlorbernsteinsäure die l-Äpfelsäure.

Anders dagegen wirkt Silberoxyd.

Umwandlung von l-Brombernsteinsäure in i-Äpfelsäure mit Silberoxyd.[1]

20 g l-Brombernsteinsäure werden in 100 cm³ Wasser mit [illegible] frisch gefälltem Silberoxyd zusammengebracht; sofort tritt eine an der Bildung weißer und gelblicher Verbindungen erkennbare Reaktion ein. Nach [illegible] Erwärmen wurde filtriert und der Rückstand 5mal mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwasser wurden vereinigt und mit Schwefelwasserstoff versetzt; das vom Schwefelsilber abgeschiedene Filtrat ergab beim Eindampfen ca. 10 g unreiner i-Äpfelsäure. Der daraus zur Identifikation dargestellte Azetyläpfelsäuredimethylester (Behandeln der Säure mit trockenem HCl in Methylalkohol, sowie nachher mit Azetylchlorid) hatte eine Drehung von −12° im 100 mm-Rohr. Der reine l-Azetyläpfelsäuredimethylester $CH_3-COO-CH \cdot COOCH_3$, CH_2COOCH_3,

dreht im 100 mm-Rohr: −27·45°.

Die nachfolgende Tabelle gibt ein Bild über die aus l-Halogenbernsteinsäure mit verschiedenen Basen entstehenden Äpfelsäuren.

Aktive Halogenbernsteinsäure	Angewandtes Hydroxylierungsmittel	[illegible]
l-Chlorbernsteinsäure	Ag_2O	[illegible]
l-Brombernsteinsäure	H_2O	212°
„	[illegible]	240°
„	HgO	−172°
„	Hg_2O	−120°
„	PbO	−121°
l-Brombernsteinsäure	H_2O_2	±0
l-Brombernsteinsäure	$RbOH$	+141°
„	KOH	+125°
„	NH_4OH	[illegible]
„	[illegible]	+237°
„	[illegible]	+205°
„	$Ba(OH)_2$	+170°
„	$Pb(OH)_2$	−170°
„	$NaOH$	−120°
„	$Sr(OH)_2$	+127°
„	$LiOH$	+106°

[1] Walden, Ber. 29. 135 (1896).

Irgend eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zwischen der chemischen Natur der Base und der Konfiguration der entstehenden Äpfelsäure hat sich nicht finden lassen. Indessen ist *Walden*[1]) der Ansicht, daß die Reaktion mit KOH die normale Substitution darstellt, hingegen die Reaktion mit Ag_2O unter optischer Umkehrung, d. h. anormal verläuft. Ebenso sieht man auf Grund der Arbeiten *E. Fischers* die Reaktion mit Nitrosylbromid als Umkehrung, die Amidisierung der Fettsäuren mit Ammoniak aber im allgemeinen als normal an.

Die Frage der optischen Umkehrung hat sich eng verknüpft mit der Frage nach dem Verlauf von Substitutionen. *E. Fischer* hat die Anschauung entwickelt, daß bei den für die *Walden*sche Umkehrung in Frage kommenden Reaktionen die Substitution unter vorheriger Bildung eines Additionsproduktes verläuft. Je nachdem, ob dann bei der Spaltung dieser Additionsverbindung der neue Substituent an die Stelle des alten tritt oder an eine andere Stelle, handelt es sich um die gleiche oder die umgekehrte Konfiguration. Tritt beides ein, so hat man es mit einer Razemisierung zu tun.

Werner hat ähnliche Auffassungen entwickelt im Anschluß an seine Arbeiten über komplexe Kobaltverbindungen. Er stellt sich vor, daß je nach dem Eintritt des Substituenten in das Tetraeder, welches das Kohlenstoffatom darstellt, dieser an die alte oder an eine andere Stelle eintritt. Dieser Eintritt aber ist von Fall zu Fall verschieden, und es kann infolgedessen z. B. durch Kalilauge bei einer betsimmten Verbindung das eine Mal eine Umkehrung eintreten, dagegen bei einer geringen chemischen Veränderung der Verbindung, durch Methylierung etc. der Eintritt in die alte Stellung erfolgen, eventuell auch Razemisierung eintreten. Mit anderen Worten, es ist nicht möglich, von einem bestimmten Reagens aus zu sagen, daß es normal oder anormal wirkt. Vielmehr wirkt das Reagens je nach der Substanz verschieden, und die *Walden*sche Umkehrung stellt auf Grund der *Fischer-Werner*schen Auffassung keinen anormalen Fall dar, sondern beide Fälle, Konfigurationserhaltung und Konfigurationsänderung, entsprechen einem normalen Substitutionsvorgang, den man sich allerdings nicht nach dem alten Schema des gegenseitigen Austausches vorstellen darf, sondern auf Grund der modifizierten Anschauungen beider Forscher.[2])

Es scheint, daß Nitrosylbromid nur dann umkehrend wirkt, wenn benachbart zum asymmetrischen Kohlenstoffatom eine freie Karboxylgruppe steht. Jedenfalls tritt beim Alaninester keine Umkehrung mit Nitrosylbromid ein. Ebenso findet bei Leucin, Phenylalanin und Asparaginsäure mit NOBr und Ammoniak Umkehrung statt, bei den Estern jedoch nicht. Wie wenig man aber auf diesem Gebiete auf Regelmäßigkeiten rechnen kann, ergibt sich daraus, daß weder beim Valin noch bei seinem

[1]) *Walden*, Ber. 32. 1841 (1899).

[2]) Vgl. hierzu *E. Fischer*, Ann. **381**. 123. — *Werner*, Ber. **44**. 873 (1911).

Ester eine Umkehrung eintritt. Oder aber, wie es *E. Fischer* für wahrscheinlicher hält, es tritt beim Valin zweimal eine Umkehrung ein, sowohl bei der Reaktion mit Nitrosylbromid wie auch bei der Amidierung.

Es ergeben sich also folgende Reaktionen:

d-Alanin ⟶ NOBr ⟶ l-Brompropionsäure ⟶ l-Alanin
d-Alaninester ⟶ NOBr ⟶ d-Brompropionsäureester ⟶ l-Alanin,
d-Valin ⟶ NOBr ⟶ l-Bromisovaleriansäure ⟶ d-Valin,
d-Valinester ⟶ NOBr ⟶ l-Bromisovaleriansäureester.

Ebenso kompliziert liegen die Verhältnisse bei der Umwandlung der Halogenfettsäuren in die Oxysäuren. Stellt man aus l-Bromisovaleriansäure, die **d**-Valin liefert, das Valyl-d-Valin her, so ergibt sich, daß man l-Valyl-d-valin erhält, d. h. es hat in einem der Fälle, wahrscheinlich bei der Amidierung der freien Säure, Umkehrung stattgefunden.[1])

l-Bromisovaleriansäure ⟶ l-Bromisovaleryl-d-valin ⟶ l-Valyl-d-valin.

Ebenso entsteht aus d-Valin das l-Valyl-glyzin auf dem Wege über das l-Bromisovalerylchlorid:

$$(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot Cl + CH_2NH_2 \cdot CO \cdot OH \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$$

l-Bromisovalerylchlorid aus d-Valin

$$\longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$$

l-Valyl-glyzin

Hinzugefügt sei noch, daß Phenylaminoessigsäure sich mit Nitrosylbromid stark razemisiert infolge der Nachbarschaft der sauren Phenylgruppe zum asymmetrischen Kohlenstoffatom:

$$C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$$

Schließlich ergeben sich noch Schwierigkeiten aus der Deutung der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminosäuren. *E. Fischer* betrachtet sie als normal. Da die Technik dieser Reaktion ebenfalls von Wichtigkeit ist, so führen wir ein Beispiel an.[2])

Verwandlung des l-Valins in aktive α-Oxyisovaleriansäure durch N_2O_3.[2])

1 *g* l-Valin wurden in 16 *cm*³ n-Schwefelsäure gelöst und [illegible] Flüssigkeit eine konzentrierte wässerige Lösung von [illegible] g Natriumnitrit [illegible]

[1]) *E. Fischer* und *Scheibler*, Ber. 41, 2892 (1908).
[2]) *E. Fischer* und *H. Fischer*, Ber. 43, [illegible] (1910).

1 Stunde unter öfterem Umschütteln eingetropft. Während der Operation fand eine langsame Gasentwicklung statt. Sie war nahezu beendet, nachdem die Flüssigkeit noch 3 Stunden bei 0° und dann 1 Stunde bei Zimmertemperatur gestanden hatte. Zur Isolierung der Oxysäure wurde, nachdem die Flüssigkeit nochmals mit wenig Schwefelsäure übersättigt war, wiederholt ausgeäthert und das beim Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl in das Zinksalz verwandelt. Es wurde mit Wasser und feingepulvertem Zinkkarbonat 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann filtriert, der Rückstand nochmals mit Wasser gründlich ausgekocht und unter vermindertem Druck eingedampft, bis eine reichliche Menge von Zinksalz sich kristallinisch abgeschieden hatte. Nach längerem Stehen bei 0° wurde filtriert.

Die Drehung wurde in n-NaOH gemessen.

$$[\alpha]_D^{20}: +12{\cdot}2^\circ\,(\pm 0{\cdot}5^\circ).$$

Eine optische Umkehrung aus einer ganz anderen Stoffgruppe zeigt sich bei der Darstellung von β-Azetojodglukose. Sowohl aus α- wie aus β-Pentazetylglukose bildet sich dabei β-Azetojodglukose, so daß in einem der Fälle eine Umkehrung an dem als as. bezeichneten Kohlenstoffatom eingetreten sein muß.

α- und β-Pentazetylglukose.

	as.			as.
O	$CH(O.C_2H_3O)$		O	$(C_2H_3O.O).CH$
	$CH.(O.C_2H_3O)$			$CH.O.(C_2H_3O)$
	$CH.(O.C_2H_3O)$	und		$CH(O.C_2H_3O)$
	CH			CH
	$CH.(O.C_2H_3O)$			$CH(O.C_2H_3O)$
	$CH_2.(O.C_2H_3O)$			$CH_2(O.C_2H_3O)$

↘ ↙

+ HJ

gibt

O	CHJ
	$CH.(O.C_2H_3O)$
	$CH(O.C_2H_3O)$
	CH
	$CH(O.C_2H_3O)$
	$CH_2(O.C_2H_3O)$

β-Azetojodglukose.

Darstellung von β-Azetojodglukose aus den beiden isomeren Pentazetylglukosen.

Aus 370 g Jod und 27 g rotem Phosphor wurde durch Zutropfen von möglichst wenig Wasser Jodwasserstoff entwickelt, das Gas erst durch ein Rohr mit feuchtem Phosphor geführt und mit etwa 50 cm^3 Eisessig gewaschen, dann in [illegible] Eisessig geleitet, dessen Gewicht dabei um 240 g zunahm.

Es wurden dann 4 g α- oder β-Pentazetylglukose in [illegible] cm^3 Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen mit 20 cm^3 Eisessig-Jodwasserstoff [illegible]. Nachdem die Mischung eine Stunde bei Zimmertemperatur leicht verschlossen gestanden hat, gießt man in 100 cm^3 Eiswasser, wobei ein Niederschlag entsteht. Dieser wird erst mit 75 cm^3 und dann nochmals mit 45 cm^3 Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge durch kurzes Schütteln mit Kaliumbikarbonat rasch getrocknet und mit [illegible] Petroläther versetzt. Beim Abkühlen und Reiben kristallisiert die Azetojodglukose ziemlich rasch. Ausbeute etwa 2·6 g, die in etwa 40 cm^3 heißem Ligroin gelöst werden. Das Filtrat scheidet bei gutem Abkühlen ungefähr 2 g [illegible] ab. Schm. 109 bis 110° (korr. 110—111°).

Die Drehung betrug in Azetylentetrachlorid $[\alpha]_D^{20} = +231·9°$.

Optische Umkehrung durch systematische Vertauschung von zwei Substituenten.

Dieser Fall ist theoretisch wichtig, als Bestätigung der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, da bei dem systematischen Vertausch zweier Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom der optische Antipode entstehen muß.

Praktisch durchgeführt ist dieser Fall von *Emil Fischer* und *Fritz Brauns*[1] bei der Isopropyl-malonaminsäure. Dann besonders einfach und präparativ verwendbar von *Abderhalden* und *Eichwald*[2] bei der Umkehrung von d-Epibromhydrin in l-Epichlorhydrin.

Die Umkehrung der d-Isopropyl-malonaminsäure wird durch folgende Formeln veranschaulicht:

$$\begin{matrix}C_3H_7 \\ H\end{matrix} > C < \begin{matrix}CO.NH_2 \\ COOH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_3H_7 \\ H\end{matrix} > C < \begin{matrix}CO.NH_2 \\ COO.CH_3\end{matrix} \longrightarrow$$

d-Isopropylmalonaminsäure — d-Isopropylmalonaminsäure-methylester

$$\begin{matrix}C_3H_7 \\ H\end{matrix} > C < \begin{matrix}COOH \\ COOCH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_3H_7 \\ H\end{matrix} > C < \begin{matrix}COOH \\ CO.N_2H_3\end{matrix} \longrightarrow$$

d-Isopropyl-malonmethylestersäure — l-Isopropylmalonhydrazidsäure

$$\begin{matrix}C_3H_7 \\ H\end{matrix} > C < \begin{matrix}COOH \\ CO.N_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_3H_7 \\ H\end{matrix} > C < \begin{matrix}COOH \\ CO.NH_2\end{matrix}$$

l-Isopropylmalonazidsäure — l-Isopropylmalonaminsäure.

[1] *Emil Fischer* und *Fritz Brauns*, Ber. 47, 3181 (1914).
[2] *Abderhalden* und *Eichwald*, Ber. 48, 1847 (1915).

Die Umkehrung des d-Epibromhydrins in l-Epichlorhydrin vollzieht sich nach folgendem Schema:

I.		II.		III.
CH_2Br		CH_2Br		$CH_2 \diagdown$
$CH \diagdown$	———→	$CH.OH$	———→	$CH \diagup O$
$CH_2 \diagup O$		$CH_2.Cl$		CH_2Cl
d-Epibromhydrin		d-Bromchlorpropanol		l-Epichlorhydrin.

Durch Überführen der Halogenhydrine in Aminoglyzerine erhält man aus I. und III. die optischen Antipoden.

Optische Umkehrung des d-Epibromhydrins.[1]

55 *g* d-Epibromhydrin (α im 1 *dcm*-Rohr: $+37 \cdot 25^\circ$) läßt man langsam zu 500 cm^3 15%iger Salzsäure hinzufließen. Man sorgt dafür, daß die Temperatur der Säure nicht über 20° steigt. Anfangs löst sich das Epibromhydrin in der Säure auf, gegen Ende der Operation ist die Lösung jedoch gesättigt und das nicht gelöste Öl ist durch kräftiges Schütteln zur Reaktion zu bringen. Nachdem man alles Epibromhydrin zugegeben hat, versetzt man noch mit 100 cm^3 konzentrierter Salzsäure und schüttelt eine Stunde auf der Schüttelmaschine. Darauf äthert man aus, wäscht den Äther mit Soda, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Äther bei gewöhnlichem Druck. Die Temperatur des Wasserbades läßt man bis 65° steigen.

Das Bromchlorpropanol destilliert man im Vakuum. Es siedet bei 15 *mm* und 88°. Ausbeute 62 *g*.

Zu diesem Öl läßt man dann unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln eine Lösung von 30 *g* Ätzkali in 60 cm^3 Wasser fließen. Man schüttelt 10 Minuten lang kräftig durch, äthert dann aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert den Äther aus dem Wasserbad ab, bis das Bad 60° zeigt. Das l-Epichlorhydrin destilliert man am besten bei 360—230 *mm*. Sd. bei 360 *mm* 92—93°. Sd. bei 260 *mm* 80—90°. $[\alpha]_D$ im 1 *dcm*-Rohr: $-30 \cdot 75^\circ$.

Einfluß des Lösungsmittels.

Sehr merkwürdig und bisher ebenfalls noch ganz ungeklärt in ihren Gründen sind die Versuche von *Georg Senter* und *Harry Dugald Keith Drew*.[2] Sie amidierten aktive Phenylchloressigsäure und fanden, daß die dabei entstehende Phenylaminoessigsäure je nach dem Lösungsmittel eine ganz verschiedene, auch im Drehungssinn abweichende Rotation hatte. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate:

I. (Lösungsmittel):	Flüssiges NH_3	Wasser	Methylalkohol	Aethylalkohol
II. Angewandte Säure:	—	—	+	+
III. Drehung der Aminosäure:	(—20°)—(—90°)	+83°	sehr klein	+24°

I.	Propylalkohol	Isopropylalkohol	n-Heptylalkohol	Benzylalkohol
II.	+	+	+	-
III.	+8°	+4°	—73°	+2°

I.	Azetonitril	Benzylkarbinol
II.	+	+
III.	+6°	—16°.

[1]) *Abderhalden* und *Eichwald*, Ber. 48. 1863 (1915).

[2]) Journ. Chem. Soc. London. 109. 1091—1106; Chem. Zentralbl. 399 (1917).

III. Spaltungsmethoden von Razemkörpern.

Die wichtigsten Methoden bei der Arbeit mit optisch aktiven Substanzen sind die verschiedenen Spaltungsmethoden der bei der Synthese entstehenden Razemkörper. Als solche kommen vornehmlich in Betracht:

1. Die freiwillige Spaltung.
2. Die Spaltung mit Hilfe von Organismen.
3. Die Spaltung auf Grund der physikalischen Eigenschaften der diastereomeren Verbindungen, die bei der Vereinigung des Razemkörpers mit einem aktiven Körper entstehen.
4. Die Spaltung auf Grund der chemischen Eigenschaften solcher diastereomeren Körper.

1. Die Methode der freiwilligen Spaltung.

Sie beruht darauf, daß manche Razemkörper einen bestimmten Umwandlungspunkt haben, oberhalb oder unterhalb dessen sie sich als Konglomerate aus ihren Lösungen ausscheiden. Die dabei sich bildenden Kristalle sind enantiomorph und durch die entgegengesetzte Orientierung ihrer hemiëdrischen Flächen von einander zu erkennen. Wenn es gelingt, hinreichend große Kristalle zu erzielen, so lassen sich diese mechanisch auslesen und dadurch eine Trennung der rechtsdrehenden Komponente von der linksdrehenden erreichen.

So wichtig diese Methode vom historischen und auch theoretischen Standpunkte ist, so hat sie doch praktisch als Arbeitsmethode keine Bedeutung.

Ausgeführt ist sie z. B. beim traubensauren Natriumammonium, dessen Umwandlungspunkt bei 27° liegt.[1] Ferner beim Asparagin,[2] bei Glutaminsäure[3], bei Gulonsäurelakton sowie einigen wenigen anderen Stoffen.

Kristallisation der aktiven Gulonsäurelaktone aus der inaktiven wässerigen Lösung.[4]

Je 5 g der beiden Laktone wurden zusammen in 60 cm³ Wasser gelöst und die optisch ganz inaktive Flüssigkeit absichtlich auf dem Wasserbad auf die Hälfte eingedampft. Als die Lösung dann bei Zimmertemperatur stehen blieb, schieden sich im Laufe von mehreren Tagen schön ausgebildete Kristalle ab, von welchen einzelne ein Gewicht von 0·15 g besaßen; sie konnten nach den hemiëdrischen Flächen sortiert werden; die Bestimmung des Schmelzpunktes (180°) und des Drehungsvermögens zeigte, daß die einzelnen Kristalle reines d- respektive l-Gulonsäurelakton waren.

---

[1] *Pasteur*, A. chim. (3), 24, 442 (1848); 28, 56 (1850); 38, 437 (1853). Bull. soc. chim. (2), **41**, 215 (1884).

[2] *Piutti*, C. r. **103**, 134 (1886); *Körner* und *Menozzi*, Ber. **21**, Ref. 87 (1888).

[3] *Menozzi* und *Appiani*, Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend. (5) 2, II, 416 (1893); Chem. Centr. **65**, I, 463 (1894).

[4] *E. Fischer* und *Richard Curtiss*, Ber. **25**, 1025 (1892).

Verdampft man dagegen die inaktive Lösung auf ein geringeres Volumen, so scheidet sich beim Erkalten sehr bald eine aus kleinen Individuen bestehende Kristallmasse ab, welche von der Mutterlauge getrennt, wieder eine optisch inaktive wässerige Lösung liefert und gegen 160° schmilzt. Dieselbe ist zweifellos auch ein Gemenge der beiden aktiven Laktone, welche die gleiche Löslichkeit besitzen und sich deshalb auch ganz gleichmäßig aus der Flüssigkeit abscheiden.

Die auffällige Erniedrigung des Schmelzpunktes um 20° erklärt sich durch die Beobachtung, daß ein inniges Gemisch, welches aus gleichen Mengen der fein gepulverten Laktone hergestellt war, ebenfalls bei ungefähr 160° schmilzt; vielleicht entsteht unter diesen Bedingungen die wirkliche razemische Verbindung derselben.

2. Die Spaltung mit Hilfe von Organismen.

Diese Methode ist von erheblich größerer praktischer Bedeutung als die vorige.

Ihre hauptsächlichen Mängel sind folgende: Es geht die eine der beiden Komponenten, und zwar die natürlich vorkommende, verloren, da gerade diese durch die Organismen zerstört wird. Auch ist es häufig sehr schwierig, das gespaltene Produkt aus dem Reaktionsgemisch wieder zu isolieren, da sich durch die Tätigkeit der Organismen auch andere Stoffe gebildet haben und von vorneherein Nährsalze und sonstige Nährstoffe zugefügt werden müssen. Dagegen hat die biochemische Methode den Vorzug, auch auf solche Stoffe im Prinzip anwendbar zu sein, die nicht kristallisationsfähig und deshalb nach der wichtigsten, der dritten Methode, nicht unmittelbar zu spalten sind (z. B. Alkohole).

Die biochemische Spaltung der Kohlehydrate[1]) und der Aminosäuren[2]) ist in anderen Teilen der „Arbeitsmethoden" bereits beschrieben. Als Beispiel einer anderen Körpergruppe teilen wir die Spaltung von Mandelsäure mit.[3])

Spaltung von Mandelsäure.

3 *g* aus Bittermandelöl gewonnene i-Mandelsäure wurden in das Ammonsalz verwandelt, in je 1 *l* Wasser gelöst und nach Zusatz der nötigen Menge von anorganischen Nährstoffen mit verschiedenen Pilzen, wie Bacterium termo, Aspergillus, Mucor, Penicillium glaucum versetzt. Nach Verlauf von mehreren Wochen zeigten sämtliche Flüssigkeiten eine mehr oder minder starke Rechtsdrehung, am stärksten die mit Penicillium glaucum infizierten Lösungen, welches auch den Spaltungsprozeß am sichersten verlaufen läßt. Engt man die filtrierte Lösung ein und versetzt sie mit Schwefelsäure, so erhält man leicht die rechtsdrehende Mandelsäure in schönen Kristallen.

Folgende, von *Winther*[4]) aufgestellte und von *Werner*[5]) ergänzte Tafel enthält für eine Reihe von Substanzen die Organismenarten, die eine der Komponenten zerstören.

[1]) Bd. 2. 190.

[2]) Bd. 2. 559.

[3]) *Lewkowitsch*, Ber. **15**. 1506.

[4]) *Winther*, Ber. **28**. 3022 (1895).

[5]) *Werner*, Lehrbuch der Stereochemie. S. 63.

Name	Pilz	Zerstörte Form	Zurückbleibende Form	Literatur
Traubensäure	Penicillium glaucum	d	l	Le Bel, B. 12 1063 (1879); Pasteur, C. r. 46 615 (1858); 51 298 (1860)
	Schizomyzet	l	d	Lewkowitsch, B. 16 1568, 2720 (1883)
Milchsäure	Penicillium glauc.	l	d	Ber. 16 2720 (1883); Bull. Soc. chim. (3) 6 10 (1891)
Mandelsäure	Penicillium glauc.	l	d	Ber. 15 1505 (1882); 16 1568 (1883)
	Aspergillus mucor	l	d	Ber. 15 1505 (1882)
	Weinhefe	d	l	Ber. 16 1568 (1883)
	Bact. termo	l	d	Ber. 15 1505 (1882)
	Schizomyzet	d	l	Ber. 16 1568, 2720 (1883)
Glyzerinsäure	Penicillium glauc.	d	l	Ber. 16 2720 (1883)
	Bac. ethaceticus	l	d	Journ. Chem. Soc. 59 96 (1891); Journ. Chem. Soc. 63 296 (1893)
Glutaminsäure	Penicillium glauc.	d	l	Zeitschr. f. physiol. Chem. 10 145; Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) 2 II 415—423 (1893); (5) 3 I 38 (1894); Chem. Centr. 65 I 463, 674 (1894)
Äthoxylbernsteinsäure	Penicillium glauc.	l	d	J. Chem. Soc. 63 229 (1893); Chem. News 67 35 (1893)
Mannonsäure	Penicillium glauc.	l	d	Ber. 23 379 (1890)
Leuzin	Penicillium glauc.	d	l	Zeitschr. f. physiol. Chem. 10 138; Ber. 24 671 (1891); 26 57 (1893)
Methyläthylkarbinol	Penicillium glauc.	d	l	Le Bel, Notice sur les travaux scient. Paris 1881, pag. 23; Bull. Soc. chim. (3) 7 552 (1892); (3) 9 676 (1893)
Methylpropylkarbinol	Penicillium glauc.	d	l	C. r. 89 312 (1879); Bull. Soc. chim. (2) 33 106, 147 (1880); (3) 9 676 (1893)
	Aspergillus niger	d	l	Bull. Soc. chim. (3) 9 677 (1893)
Methylbutylkarbinol	Penicillium glauc.	d	l	Bull. Soc. chim. (3) 7 552 (1892)
Äthylpropylkarbinol	Penicillium glauc.	l	d	Bull. Soc. chim. (3) 7 551 (1892); 9 677 (1893)
Phenyldibrompropionsäure	Aspergillus fumigatus	l	d	Ber. 27 467, 468 (1894)
	Hefe	l	d	
Amylalkohol	Schimmelpilze	l	d	C. r. 87 213 (1878); Bull. Soc. chim. (2) 31 104 (1879)
Asparaginsäure	Schimmelpilze	l	d	C. r. 106 1734 (1888)

Name	Pilz	Zerstörte Form	Zurückbleibende Form	Literatur
Propylenglykol	Schimmelpilze	d	l	Bull. Soc. chim. (3.) 9. 678 (1883).
	Bacterium termo	d	l	C. r. 92. 533 (1881). Bull. Soc. chim. (2.) 34. 129 (1880).
	Käsebakterium	d	l	Bull. Soc. chim. (3). 9. 678. (1893).
Glukose	Hefe	d	l	Ber. 23. 2621 (1890).
Mannose	Hefe	d	l	Ber. 23. 382 (1890).
Galaktose	Hefe	d	l	Ber. 25. 1259 (1892).
Fruktose	Hefe	d	l	Ber. 23. 389 (1890). Ber. 27. 2031 (1894).

3. Die Spaltung auf Grund der verschiedenen physikalischen Eigenschaften diastereomerer Körper.

Diese Methode ist die praktisch wichtigste. Sie beruht darauf, daß aus einem Razemkörper, der sich mit einem optisch-aktiven Körper vereinigt, zwei diastereomere Substanzen entstehen, die physikalisch mehr oder weniger von einander verschieden sind. Besonders ist ihre Löslichkeit häufig so abweichend, daß beide Stoffe durch fraktioniertes Kristallisieren von einander getrennt werden können.

Bedingung für das Gelingen dieser Methode ist vor allem die Kristallisationsfähigkeit wenigstens des einen der diastereomeren Körper. Bei vielen Stoffen gelingt die Trennung der beiden Komponenten durch einmaliges Kristallisieren, z. B. bei der Spaltung von Formylleuzin mit Bruzin, bei anderen hingegen sind die Löslichkeiten nicht hinreichend verschieden, um eine glatte Trennung zu ermöglichen. Man gelangt dann durch sehr häufige fraktionierte Kristallisation zum Ziele. Allerdings werden hierbei die Ausbeuten sehr gering. Hinzukommt, daß in diesem Fall auch die in den Laugen verbleibende Komponente nicht in optisch reinem Zustand zu gewinnen ist. Falls jedoch die Substanz, mit deren Hilfe man die Spaltung ausführt, in beiden aktiven Formen zugänglich ist, so läßt sich durch Verwendung der entgegengesetzten Komponente aus den Laugen die andere Form des zu spaltenden Körpers ebenfalls in optisch reinem Zustand darstellen, z. B. erhält man aus i-Propylendiamin mittelst d-Weinsäure das d-Propylendiamin. Aus den Laugen macht man das Propylendiamin wieder frei, indem man sie mit Kalilauge im Wasserdampfstrom erhitzt; dann verwandelt man die Base in das l-weinsaure Salz und erhält daraus durch Fraktionieren das reine l-Propylendiamin.

Säuren spaltet man natürlich mit Hilfe von optisch-aktiven Basen und Basen mit Hilfe von optisch-aktiven Säuren. An optisch-aktiven basischen Stoffen ist kein Mangel, da zahlreiche Alkaloide zur Verfügung stehen. Die wichtigsten, bisher verwendeten sind: Bruzin, Morphin, Cin-

chonin, Cinchonidin, Strychnin und Chinin. Geringer ist die Auswahl an optisch-aktiven Säuren. Man verwendet d-Weinsäure. Falls mit dieser die Spaltung nicht durchführbar ist, so steht noch Kampfersulfonsäure und Bromkampfersulfonsäure[1]) zur Verfügung. Besonders die Salze der Bromkampfersulfonsäure zeigen vielfach ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen, so daß *Pope* und *Peachey*, die zuerst diese Säure zu Spaltungen benutzt haben, damit große Erfolge erzielten.

Spaltung mittelst Basen.

Als Beispiel einer Spaltung mittelst einer Base beschreiben wir die Spaltung von Valeriansäure durch Bruzin.

Spaltung von Valeriansäure durch Bruzin[2])

Hierbei begegneten die Autoren einer unerwarteten Schwierigkeit. Ein Teil der für diese Zwecke sonst geeigneten Alkaloide lieferte keine kristallisierten Salze mit der Säure, ein anderer Teil erwies sich der schwachen Säure gegenüber als zu schwach basisch, so daß die Salze nicht unzersetzt umkristallisiert werden konnten. Beide Übelstände fielen beim Bruzinsalz weg, welches aus wässeriger Lösung sehr gut kristallisiert und dessen Lösung sich, fast ohne daß sich Säure verflüchtigt, eindampfen ließ. Aber auch hier stellt sich ein überraschendes Hindernis ein. Ohne daß dafür ein theoretischer Grund einzusehen wäre und im Gegensatz zu allen bisher bei analogen Versuchen gemachten Erfahrungen sind nämlich das l-valeriansaure und das d-valeriansaure Bruzin isomorph. Infolgedessen ist die Trennung des Salzgemisches weit langsamer und durch eine viel größere Zahl von Kristallisationen zu erzielen, wie dies sonst der Fall zu sein pflegt. Wie in vielen anderen Fällen, so ist es auch in diesem nur gelungen, das schwerer lösliche Salz, das l-valeriansaure, in reinem Zustand zu gewinnen, während die Lösung der d-Säure nur bis zu einem gewissen Grad von dem Salz der l-Säure befreit werden konnte.

Um ein Bild von dem Ansteigen der Drehung mit dem Fortschreiten der fraktionierten Kristallisation zu geben, führen wir folgende Zahlen an:

Aus 200 *g* Säure und 990 *g* Bruzin konnten durch rationelles Arbeiten 1045 *g* Salz der Säure von $[\alpha]_D$ = ca. $-14°$ erhalten werden. Dann schreitet die Reinigung langsamer weiter:

Anzahl der Kristallisationen	Drehungswinkel α_D für 100 *mm*	Zunahme der Drehung
2	$-15.2°$	1.2°
2	$-15.90°$	0.7°
2	$-16.20°$	0.3°
2	$-16.30°$	0.1°
1	$-16.30°$	0.0°

Man kristallisiert so lange, bis keine Erhöhung der Drehung mehr eintritt. Die aus den Laugen isolierte Säure hatte eine Drehung von ca. $+10°$.

Ein anderes Beispiel, bei dem Benzol als Lösungsmittel verwendet wurde, ist die Spaltung von Dibromzimtsäure, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$, durch Cinchonidin.

---

[1]) *Pope* und *Peachey*, Proc. Chem. Soc. **194**, 122 (1897/98); Proc. Chem. Soc. **15**, 124 (1899); Journ. Chem. Soc. London **75**, 1066 (1899); *Pope* and *Read*, Proc. Chem. Soc. **15**, 171, 200 (1899); Journ. Chem. Soc. London **75**, 1093 (1899).

[2]) *Schütz* und *Marckwald*, Ber. **29**, 53 (1896).

Spaltung von Dibromzimmtsäure durch Cinchonidin.[1]

Von 23 *g* Dibromzimtsäure (1 Mol) und 23 *g* Cinchonidin (1 Mol), gelöst in zusammen 500 *cm*³ Benzol, waren nach 24 Stunden 30 *g* Salz auskristallisiert, dessen Säure eine Drehung von $[\alpha]_D = -14 \cdot 4°$ zeigte.

20 *g* dieses Salzes ergaben nach fünfmaligem Auskochen mit je 100 *cm*³ Benzol 7 *g* Dibromzimtsäure von der Drehung $[\alpha]_D = -54 \cdot 6°$; 3·7 *g* dieser Säure mit 3·9 *g* Cinchonidin in 250 *cm*³ Benzol noch einmal abgesetzt, lieferten nach dreimaligem Auskochen 2·6 Salz, welches nach Zerlegung 1·2 *g* Säure von der Drehung $[\alpha]_D = -63 \cdot 6°$ ergab.

Ein häufig wertvoller Kunstgriff zur schnelleren Reinigung des schwerer löslichen Salzes besteht nach *Liebermann* darin, daß man nur ½ Mol der Base zusetzt. Dadurch fehlt es für die eine Komponente der Säure an Base und infolgedessen scheidet sich das schwerer lösliche Salz in erheblich reinerem Zustand aus, als es bei Hinzufügen von 1 Mol Base der Fall wäre.

Spaltung von Phenyldibrombuttersäure, $C_6H_5CHBrCHBrCH_2COOH$, durch Bruzin.[2]

Verwendet man auf 1 Mol Säure 1 Mol Bruzin (in Alkohol), so scheidet sich eine Säure von $[\alpha]_D = +49 \cdot 8°$ aus.

Gibt man hingegen zu 1 Mol Säure nur ½ Mol Bruzin hinzu, so fällt ¼ der theoretischen Gesamtmenge an Salz aus; und die Säure hat eine Drehung von $[\alpha]_D = +83 \cdot 8°$.

Weiterhin ist noch folgender, von *Marckwald* bei der Darstellung der reinen d-Valeriansäure aus den Laugen der l-Säure benutzter Kunstgriff zu erwähnen. Es kristallisiert nämlich aus einem Gemisch von Razemkörper und optisch-aktiver Substanz beim Eindunsten der Lösung im allgemeinen zuerst der Razemkörper aus. Wenn der inaktive Teil jedoch nicht als Razemkörper vorliegt, sondern als d-l-Konglomerat, und es ist ihm aktive Substanz beigemischt, so scheidet sich beim Eindunsten zunächst der im Überschuß vorhandene aktive Körper aus, da dessen Löslichkeitsgrenze zuerst überschritten wird. Man wird also in einem derartigen Fall zunächst nach einer Verbindung suchen, die nicht razemischer Natur ist, sondern ein Konglomerat darstellt. Ob eine solche Verbindung vorliegt, erkennt man, indem man ein Gemisch der inaktiven Substanz mit aktiver Substanz eindunsten läßt. Scheidet sich zunächst inaktives Material aus, so handelt es sich um eine Razemverbindung und die Substanz ist für die beabsichtigte Reingewinnung der aktiven Komponente nicht verwendbar. Scheidet sich jedoch aktive Substanz aus, so ist ein Konglomerat in Lösung und die Reinigung ist durchführbar. Geht man von festen Substanzen aus, so wird sich bei einem Konglomerat zunächst eine inaktive Lösung bilden. Bei einem Razemkörper wird jedoch von vorneherein auch ein Teil der aktiven Substanz in Lösung gehen.

---

[1] *Robert Hirsch*, Ber. **27**, 888 (1894).

[2] *Loth. Meyer* jun. und *Otto Stein*, Ber. **27**, 890 (1894).

Außer bei Valeriansäure, deren Silbersalze ein Konglomerat bilden, haben *Marckwald* und *Meth* diese Art der Reinigung noch durchgeführt bei der Darstellung von d-Phenyläthylamin aus den Laugen der l-Verbindung. Das Sulfat des Gemisches scheidet aus 90%igem Alkohol nahezu reines d-Phenyläthylaminsulfat aus.[1])

Beim Silbersalz der Valeriansäure gestaltet sich die Ausführung folgendermaßen:

Reingewinnung der d-Valeriansäure aus der Lauge mit Hilfe des Silbersalzes.[2])

16·2 *g* der Säure von + 10° Drehungsvermögen werden mit Ammoniak neutralisiert, in 1·8 *l* Wasser gelöst, diese Lösung mit 27 *g* Silbernitrat, gelöst in 0·2 *l* Wasser, versetzt, aufgekocht und die fast klare Lösung erkalten gelassen. Da sich im ganzen 33·4 *g* Silbersalz bilden konnten, wovon 20 *g* d-Salz und 13·4 *g* d-l-Salz waren, so wurde die Menge des Wassers so gewählt, daß alles d-l-Salz in Lösung bleiben konnte. Das nach dem Erkalten umkristallisierte Silbersalz (17 *g*) wurde, da es ohne Schütteln abgeschieden und daher vielleicht nicht völlig rein war, nach dem Abfiltrieren nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert. 8·5 *g* des so gewonnenen Silbersalzes wurden mit heißem Wasser übergossen, die berechnete Menge Kochsalz zugefügt und durchgeschüttelt. Die vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung des d-valeriansauren Natriums wurde auf etwa 15 *cm*³ eingedampft und im Scheidetrichter mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Dann wurde mehrmals ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Man erhielt reine d-Säure $[\alpha]_D = +8{\cdot}10^{\circ}$.

Schließlich sei noch ein anderer Kunstgriff erwähnt, um mitunter mehr als 50% Ausbeute an dem schwerer kristallisierenden Anteil zu erhalten. Dies ist nämlich dann zu ermöglichen, wenn die Substanz sich leicht razemisiert. Man scheidet dann zunächst einen Teil der einen Komponente aus. Die Laugen razemisiert man und kann daraus von neuem durch Spaltung die schwerer lösliche Komponente gewinnen. Immerhin ist die Anwendbarkeit dieses Verfahrens beschränkt.

Bei Aminosäuren ist eine Spaltung mit Hilfe von optisch aktiven Basen nicht auszuführen, weil sie als amphotere Substanzen nicht stark genug als Säuren sind. Diese Schwierigkeit hat *E. Fischer* umgangen, indem er die Aminogruppe durch Benzoylieren oder durch Formylieren schützt. Die so entstehenden Verbindungen sind hinreichend sauer, um mit Alkaloiden Salze zu bilden. Nachdem man dann die Spaltung ausgeführt hat, spaltet man die Benzoyl- oder Formylgruppe wieder ab.

Nach dieser Methode haben *E. Fischer* und seine Schüler zahlreiche Aminosäuren gespalten. Als Beispiel beschreiben wir die Spaltung von Leuzin.

Spaltung des Leuzins mittelst der Formylverbindung.[3])

Das Formylleuzin wird dargestellt, indem man Leuzin mit der 1½fachen Menge wasserfreier, käuflicher Ameisensäure (von 98·5%) 3 Stunden auf dem Wasserbad

[1]) *Marckwald* und *Meth*, Ber. **38**, 801 (1905).

[2]) *Marckwald*, Ber. **32**, 1093 (1899).

[3]) *E. Fischer* und *O. Warburg*, Ber. **38**, 3997 (1905).

erhitzt, wobei es genügt, den Kolben mit einem kurzen, zu einer Kapillare ausgezogenen Steigrohr zu versehen. Dann verdampft man unter einem Druck von etwa 20 *mm* das Lösungsmittel möglichst vollständig. Der zurückbleibende Sirup wird abermals mit der gleichen Menge Ameisensäure 3 Stunden auf 100° erhitzt, dann wieder abdestilliert und diese Operation nochmals wiederholt. Beim Verdampfen erstarrt jetzt der Rückstand kristallinisch.

Dieses Produkt wird ungefähr mit der $1^1/_2$-fachen Menge eiskalter Normal-Salzsäure verrieben, um das noch unveränderte Leuzin zu lösen, dann scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser sehr sorgfältig gewaschen, um alle Salzsäure zu entfernen. Das Rohprodukt wird in der 3fachen Menge heißem Wasser gelöst, mit wenig Tierkohle aufgekocht und das Filtrat stark abgekühlt, wobei es zu einem dicken Kristallbrei erstarrt.

Nach dem Trocknen werden 50 *g* Formyl-d-l-leuzin in 4 *l* absolutem Alkohol gelöst und 124 *g* wasserfreies Bruzin zugesetzt. Man erwärmt unter Umschütteln, bis Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen erfolgt sofort die Kristallisation vom Bruzinsalz des Formyl-d-leuzins. Man läßt unter zeitweisem Schütteln 12 Stunden im Eisschrank stehen, saugt die Kristallmasse scharf ab und wäscht sie sorgfältig mit etwa 500 cm^3 kaltem Alkohol. Die Menge der Kristallmasse beträgt ungefähr 93 *g*. Sie ist optisch rein. Aus dem Bruzinsalz stellt man sodann das freie d-Formylleuzin und daraus durch Hydrolyse mit 10%iger Salzsäure das freie d-Leuzin her. Aus den Laugen gewinnt man das l-Leuzin.

Spaltung mittelst Säuren.

Die Spaltung mit Hilfe einer Säure zeigt das folgende Beispiel:

Spaltung von Tetrahydroparatoluchinaldin mittelst d-α-Bromkampfersulfonsäure.[1]

```
CH3
|
C      CH = C · CH2 · CH2
|
CH — CH = C   NH — CH   CH3
```

Tetrahydroparatoluchinaldin.

Eine wässerige Lösung von einem Mol d-α-Bromkampfersulfonsaurem Ammon setzt man zu einer warmen Lösung von 2 Molen razemischen Tetrahydroparatoluchinaldinhydrochlorid. Es scheidet sich ein Öl ab, das beim Erkalten der Lösung kristallinisch erstarrt. Es wird mehrmals aus heißem verdünnten Alkohol umkristallisiert.

Zur Isolierung der Base wird das Salz in warmem Wasser gelöst und ein geringer Überschuß von Natronlauge hinzugefügt, wobei sich die Base als farbloses Öl abscheidet, das bald erstarrt. Die weiße kristallinische Masse wird abgesaugt, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

$[\alpha]_D$ in Chloroform $= -78.8^0$.

Selbstverständlich ist die Trennung nicht immer so glatt auszuführen, sondern auch hier ist häufig vielfaches fraktioniertes Kristallisieren notwendig, ebenso wie bei der Spaltung mittelst Alkaloiden.

Spaltung mit Hilfe von Substanzen, die weder Alkalien noch Säuren sind.

Unter den hier bisher ausgeführten Trennungen wollen wir einige typische Fälle beschreiben.

[1]) *Pope* und *Rich*, Journal of the Chem. Soc. 75. 1094 (1899).

Spaltung von i-Isodiphenyloxyäthylamin durch Helizin.

Erlenmeyer jun. hat das i-Isodiphenyloxyäthylamin durch Helizin zerlegt[1], d. h. eine razemische Base durch einen optisch aktiven Aldehyd. Beide reagieren unter Bildung einer Anhydrobase:

$$C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).NH_2 + C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CHO =$$

Isodiphenyloxyäthylamin — Helizin = d-Glukose-o-salizylaldehyd

$$C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH = N.CH(C_6H_5).CH(OH).C_6H_5$$

Anhydrobase

2·6 *g* Helizin und 2·2 *g* der Base werden getrennt in absolutem Alkohol gelöst und die noch warmen Lösungen zusammengebracht. Beim Verdunsten der Lösungen im Vakuum scheiden sich erst farblose Kristalle aus, welche durch Filtration getrennt werden. Diese werden mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad zersetzt, wobei auch eine Zersetzung des Helizins stattfindet, welche sich durch Auftreten des Geruches nach Salizylaldehyd bemerkbar macht. Der gebildete Aldehyd wird durch Äther entfernt und aus der salzsauren Lösung die Base mit Natronlauge nach der üblichen Methode in Freiheit gesetzt. Sie war rechtsdrehend.

Der umgekehrte Fall, die Spaltung von Aldehyden durch aktive Basen, wurde von *Neuberg* unter Verwendung von Menthylhydrazin verwirklicht. Besser kristallisieren die Derivate des d-Amylphenylhydrazins. Über die Darstellung dieses Hydrazins vgl. *Neuberg* und *Federer*, 38, 867.

Es wurden so gespalten: Arabinose, Galaktose und Traubensäure.

Spaltung der Arabinose durch d-Amylphenylhydrazin[2].

3 *g* Arabinose und 3·6 *g* d-Amylphenylhydrazin werden in Wasser gelöst und so viel Alkohol hinzugegeben, daß klare Mischung eintritt. Nach 24stündigem Stehen wird zum Sirup eingedampft. Nach kurzer Zeit erstarrt der Sirup. Der Rückstand wird dann mit 480 *cm³* einer Mischung von 5 Teilen Alkohol und 3 Teilen Wasser behandelt, unter häufigem Schütteln im verschlossenen Gefäß 24 Stunden stehen gelassen und abfiltriert. Der Rückstand wird nochmals in der gleichen Weise mit 240 *cm³* der Mischung behandelt. Der ungelöst gebliebene Teil wurde nach der Methode von *Ruff* und *Ollendorff* der Spaltung mit Formaldehyd unterworfen. Die in bekannter Weise durch Ausäthern von Formaldehydamylphenylhydrazon und durch Eindampfen von Formalin befreite Lösung zeigte nach der Titration einen Gehalt von [illegible] % Arabinose. Durch Bestimmung des Drehungsvermögens wurde der Gehalt zu [illegible] % ermittelt, so daß ziemlich reine l-Arabinose vorlag.

[1] Ber. 36, 976 (1903).
[2] *Neuberg* und *Federer*, Ber. 38, 8[illegible] (1905).

Ein anderes Verfahren zur Spaltung von Zuckern haben *Votoček* und *Veselý*[1] vorgeschlagen. Sie verwenden d-Amylmerkaptan aus d-Amylalkohol. Aus Arabinose und d-Amylmerkaptan stellen sie das d-Merkaptal her, das sie fünfmal aus Alkohol umkristallisieren.

Weiterhin sei noch erwähnt die Spaltung von i-Aminomilchsäurealdehydazetal durch Bildung des Harnstoffs mit l-Menthylisocyanat.

Spaltung von i-Aminomilchsäurealdehydazetal.[2])

$$C_{10}H_{19}.NCO + NH_2CH_2CH(OH)CH(OCH_3)_2 =$$

l-Methylisocyanat Aminomilchsäuredimethylazetat

$$C_{10}H_{19}.NH.CO.NH.CH_2CH(OH)CH(OCH_3)_2$$

Harnstoff.

Das l-Menthylisocyanat wurde nach der Vorschrift von *Vallé*[3]) aus l-Menthylaminchlorhydrat und Phosgen in Toluol hergestellt. Die beiden Harnstoffe werden in günstiger Ausbeute nach folgender Vorschrift gewonnen:

47 *g* Aminomilchsäuredimethylazetal werden auf dem Dampfbade in 1200 cm^3 absolutem Äther gelöst, dann 62 *g* l-Menthylisocyanat (1 Mol : 1 Mol), verdünnt mit ca. 150 cm^3 Äther, langsam zugegeben und die Mischung ca. 1 Stunde im Sieden erhalten. Schon während des Siedens scheidet sich ein Teil des Harnstoffs aus, der das d-Amin liefert. Nach ca. 12stündigem Stehen bei kühler Zimmertemperatur ist ungefähr der gesamte d-Harnstoff in verfilzten, schönen Nadeln auskristallisiert. Diese werden abgenutscht, mit wenig kaltem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 50—55 *g*, entspricht also annähernd der Theorie der d-Form. $[\alpha]_D^{19}$ 36·9°.

Zur Isolierung des aktiven Azetals wurden in ein eisernes Druckrohr von zirka 1 Liter Inhalt 21 *g* d-Harnstoff, 120 cm^3 Methylalkohol, 220 cm^3 $^1/_1$ n-Kalilauge und 260 cm^3 Wasser gegeben. Durch Erhitzen auf 190—160° wird das Aminoazetal abgespalten. Über die Isolierung aus der Reaktionsmasse vgl. das Original.

IV. Die Spaltung auf Grund verschiedener chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten.

Diese, zuerst von *Marckwald* und *Mc Kenzie* praktisch ausgeführte Methode beruht darauf, daß die Bildungsgeschwindigkeiten der beiden diastereomeren Körper, die sich aus einem optisch-aktiven mit einem Razemkörper bilden, im allgemeinen verschieden groß sind. Das gleiche gilt für die Zersetzungsgeschwindigkeiten.

Verestert man also z. B. einen razemischen Alkohol mit aktiver Mandelsäure, so wird sich die eine Komponente des Alkohols schneller verestern als die andere. Durch Trennung des gebildeten Esters von dem unveränderten Alkohol läßt sich infolgedessen eine Spaltung des Alkohols erzielen.

Um auf diesem Weg optisch reine Körper darzustellen, bedürfte es allerdings einer sehr häufigen Wiederholung der partiellen Veresterung, da die

[1]) Zeitschr. f. Zuckerindustrie Böhmens. **40**. 207—211. C. 1916. I. 602.

[2]) *Wohl* und *Momber*, Ber. **47**. 33 (1914).

zunächst erhaltenen Alkohole nur geringe Drehungen aufweisen. Die Methode hat infolgedessen bislang mehr theoretisches als praktisches Interesse, wenngleich einer ihrer Vorzüge der ist, daß sie auch dann im Prinzip verwendbar ist, wenn die biochemische und die Kristallisationsmethode versagen. So z. B. hat *Marckwald*[1] den Oktylalkohol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, der leicht bei der Destillation von Rizinusöl mit Ätznatron zu erhalten ist, durch Verestern mit d-Weinsäure gespalten. Biochemisch ist hier kein Erfolg zu erzielen, weil der Oktylalkohol unlöslich in Wasser ist. Durch Kristallisation ebenfalls nicht, weil es keine kristallisationsfähigen Derivate des Alkohols mit optisch-aktiven Substanzen gibt. Infolgedessen ist man hier auf die *Marckwald-Mc Kenzie*-Methode angewiesen. Zu bemerken ist noch, daß die Unterschiede in den Verseifungsgeschwindigkeiten des d-Weinsäure-d-oktylesters und des d-Weinsäure-l-oktylesters größer sind als die Unterschiede der Esterifizierungsgeschwindigkeiten. Infolgedessen verestert man vorteilhaft zuerst den größten Teil des Alkohols und spaltet ihn dann durch partielle Verseifung.

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden jeweils in Betracht kommenden Operationen bestimmt man auf Grund der chemischen Kinetik nach der Formel:

$$c = \frac{\log \frac{a-x}{a}}{\log \frac{b-y}{b}},$$

wo a und b die Anfangskonzentrationen sind[2]. Je mehr c von 1 abweicht, um so größer ist der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten und um so schneller gelingt deshalb die Spaltung des Razemkörpers. Bei der Spaltung von r-Mandelsäure mit l-Menthol ist $c = 0{\cdot}897$. Und zwar ist die Veresterungsgeschwindigkeit der d-Mandelsäure die größere, so daß l-Mandelsäure unverestert zurückbleibt. Da nun bei der Verseifung des gebildeten d-Mandelsäure-l-Mentholesters eine Razemisierung der Mandelsäure eintritt, so ist es im Prinzip möglich, eine beliebige Menge, d. h. mehr als 50%, der r-Säure in l-Säure zu verwandeln.

Vorteilhafter als bei dem erwähnten Beispiel gestaltet sich diese Methode bei der Amidbildung aus r-Mandelsäure und l-Menthylamin. Hier ist $c = 0{\cdot}862$. Auch die Amidbildung aus l-Chinasäure und d-l-α-Phenyläthylamin führt zu einer Spaltung, da sich die d-Base langsamer als die l-Base mit l-Chinasäure amidiert.

Spaltung von d-l-α-Phenyläthylamin mittelst l-Chinasäure[3].

$C_6H_5CHNH_2CH_3$ = α-Phenyläthylamin.

18·8 g α-Phenyläthylamin und 29·8 g l-Chinasäure werden in einem Kölbchen $4^1/_2$ Stunden im Ölbad auf 165° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse kri-

---

[1] A. ch. 1908, 374.

[2] Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie: *Hecht, Conrad* und *Brückner*, 4, 300 (1889).

[3] *Marckwald* und *Meth*, Ber. 38, 801 (1905).

stallinisch. Sie wird mit einer verdünnten Lösung von 6 g Natronhydrat versetzt. Dadurch wird das Chinat der Base zersetzt, während das Chinasäurephenyläthylamid gegen verdünnte Natronlauge auch in der Siedehitze beständig ist. Leitet man nun durch die Masse Wasserdampf, so tritt völlige Lösung ein und das freie Phenyläthylamin destilliert mit dem Wasserdampf über. Es betrug 53% der angewandten Base. Es wurde rein abgeschieden und zeigte den Drehungswinkel $[\alpha]_D = +1\cdot13^\circ$ (l = 1), während die reine Base $[\alpha]_D : +37\cdot7^\circ$ (l = 1) dreht.

Nach dem Abdestillieren der unamidierten Base verbleibt in der heißen wässerigen Lösung neben chinasaurem Natron ein Gemenge von l-Chinasäure-l-phenyläthylamid und l-Chinasäure-d-phenyläthylamid. Beim Erkalten scheidet sich fast reines l-Phenyläthylamid aus. Dies wird dann durch Kochen mit Salzsäure zerlegt.

Die enzymatische Spaltung.

Zu dieser Klasse von Spaltungen gehört auch die Spaltung mit Hilfe eines Enzyms. Das Enzym ist ein optisch-aktiver Körper und reagiert verschieden schnell mit den beiden enantiomorphen Formen. In sehr vielen Fällen ist jedoch das Enzym spezifisch auf eine der Komponenten eingestellt, so daß die andere Form überhaupt nicht in Reaktion tritt. Dies ist der Fall bei der Mehrzahl der S. 647 unter biochemischer Spaltung besprochenen Reaktionen, da natürlich für die Tätigkeit der Mikroorganismen Enzyme verantwortlich sind.

Als enzymatische Spaltung, die auf verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit beruht, ist die Spaltung von Mandelsäureester nach *Dakin* anzuführen.

Folgende Tabelle gibt Aufschluß über die von *Dakin* mit Schweineleberlipase erhaltenen Spaltungen[1]):

Hydrolysierter Ester	Drehungssinn der in Freiheit gesetzten Säure	Drehungssinn des unveränderten Esters
Mandelsäuremethylester	+	—
Mandelsäureäthylester	+	
Mandelsäureisoamylester	+	-
Mandelsäurebenzylester	+	—
Phenylchloressigsäuremethylester	—	+
Phenylchloressigsäureäthylester	—	+
Methoxyphenylessigsäuremethylester	+	—
Äthoxyphenylessigsäureäthylester	+	—

Die Methodik ergibt sich aus dem nachstehenden Beispiel.

Spaltung von Phenylchloressigsäuremethylester mittelst Lipase aus Schweineleber.

Die Lipase wird in der Weise hergestellt, daß man frische Schweineleber klein zerschneidet, mit Kieselgur mischt und in der hydraulischen Presse den Saft gewinnt. Er ist reich an Lipase und kann im Eisschrank einige Wochen lang wirksam erhalten werden.

Für den Versuch verdünnt man ihn zweckmäßig auf das 20fache. Von der erhaltenen Lösung schüttelt man 250 cm^3 mit 2 g Phenylchloressigsäuremethylester, zur

---

[1]) *Dakin*, The Journal of Physiology. 32. 201.

Desinfektion setzt man eine geringe Quantität Chloroform hinzu. Wegen der Unlöslichkeit des Esters in Wasser ist es nötig, kräftig durchzuschütteln. Den Fortschritt der Hydrolyse kontrolliert man, indem man mit Alkali die frei werdende Säure titriert. Wenn etwa 37% des Esters zersetzt sind, extrahiert man die Flüssigkeit mit Äther in einem kontinuierlichen Extraktionsapparat. Die ätherische Lösung, die den unveränderten Ester sowie die Säure enthält, schüttelt man mit 5 *cm*³ normal Sodalösung, säuert die abgetrennte Sodalösung mit Schwefelsäure an und extrahiert wieder mit Äther. Dann verdampft man den Äther und löst den Rückstand in absolutem Alkohol. Man klärt, indem man mit Tierkohle schüttelt, filtriert und prüft im Polarimeter. Die Rotation betrug in einem der beobachteten Fälle —0·51°, während die alkoholische Lösung des unverseiften Esters eine Drehung von + 1·01° zeigte.

Die enzymatische Spaltung biologisch wichtiger Substanzen, wie Polypeptide, Kohlehydrate, Fette usw. hat zwar im allgemeinen geringe Bedeutung als präparative Methode. Sehr groß jedoch ist ihr Wert in theoretischer, sowie in diagnostischer Hinsicht, da die „optische Methode" auf dieser fermentativen Spaltung beruht. Es muß hier genügen, auf diese namentlich von *Abderhalden* bei seinen Forschungen über Abwehrfermente benutzte Methode hinzuweisen. Näheres s. Bd. 6, S. 223 dieses Werkes.

Katalytische Spaltung von in-Kampfokarbonsäure[1])

Fajans untersuchte die Zersetzungsgeschwindigkeit von d- und l-Kampfokarbonsäuren in Kampfer und Kohlenoxyd:

$$C_8H_{14}\left\langle {CHCOOH \atop CO} \right. = C_8H_{14}\left\langle {CH_2 \atop CO} \right. + CO_2$$

Er fand, daß bei Gegenwart von Chinin als Katalysator die Zersetzungskonstanten sich verhalten $\frac{k_l}{k_d} = 1·46$, d. h. die l-Säure zersetzt sich 46% schneller als die d-Säure. Mit Chinidin als Katalysator ergibt sich $\frac{k_d}{k_l} = 1·46$. Hier zersetzt sich also die d-Säure schneller. Geht man deshalb von inaktiver Kampfokarbonsäure aus, so muß, falls man die Reaktion abbricht, bevor alle Säure zersetzt ist (über den günstigsten Zeitpunkt vergl. l. c. S. 56), bei Verwendung von Chinin l-Kampfer entstehen, dagegen bei Verwendung von Chinidin d-Kampfer.

Spaltung mit Chinin als Katalysator.

Als günstigster Moment zur Unterbrechung der Reaktion wurden aus den Geschwindigkeitskonstanten 168 Minuten berechnet.

In einem kleinen *Erlenmeyer*schen Kolben befanden sich 5 *g* der inaktiven Säure mit 8·25 *g* Chinin, gelöst in 30 *cm*³ Azetophenon, das Ganze im Thermostaten bei 70°. Die Säure wurde erst dann zugegeben, als das Chinin völlig aufgelöst war und die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hatte; sie löste sich dann sehr rasch.

[1]) *Fajans*, Zeitschr. f. phys. Chem. **73**. 57 (1910).

auf. Nach Verlauf von 168 Minuten von diesem Moment an wurde die Reaktion durch Eintauchen des Kölbchens in Eis unterbrochen. Nun wurde mit verdünnter Salzsäure so lange ausgeschüttelt, bis die sehr empfindliche Reaktion des Chinins (Grünfärbung mit Bromwasser und Ammoniak) in der HCl-Lösung nicht mehr wahrzunehmen war. Dann wurde die unzersetzte Säure mit Kalilauge ausgeschüttelt. Das den Kampfer enthaltende Azetophenon wurde mit KOH getrocknet und destilliert. (Der Kampfer und das Azetophenon haben den gleichen Siedepunkt.) Das Destillat wurde, nachdem zur Konzentrierung der Lösung ein Teil des Azetophenons ausgefroren war, auf optische Drehung geprüft. Die Drehung war im 2 *dm*-Rohr -1.5^0. Die aus der Kalilauge isolierte Kampfokarbonsäure hatte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{18} = +8.76^0$ (= 14%/₀ aktive Säure).

Über die Frage, ob es sich hier in der Tat um eine katalytische Reaktion handelt, vgl. *Fajans,* l. c. 59.

Mit Chinidin wurde eine Kampfokarbonsäure von $[\alpha]_D^{17} = -8.8^0$ in Benzollösung erhalten.

V. Die asymmetrische Synthese.

Bei den bisherigen Methoden konnten im allgemeinen nicht mehr als 50% des Razemkörpers in Form jeder der aktiven Komponenten erhalten werden. Im Gegensatz dazu stehen die Methoden der asymmetrischen Synthese, bei denen mehr als 50% an aktiver Substanz erhalten werden kann. Sie beruhen auf folgendem:

Wenn wir Benzaldehyd haben und lagern daran Blausäure an, so entsteht dadurch Mandelsäurenitril. Dieses Nitril besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, das sich während der Reaktion erst gebildet hat.

$$C_6H_5C^O_H + HCN = C_6H_5\overset{\times}{C}H(OH)CN.$$

Benzaldehyd Blausäure Mandelsäurenitril.

Unter normalen Bedingungen bildet sich natürlich das razemische Mandelsäurenitril. Gelingt es jedoch auf irgend eine Weise, die Synthese so zu leiten, daß die eine der Komponenten ausschließlich oder wenigstens in größerer Menge entsteht, so ist durch Synthese ein asymmetrisches Kohlenstoffatom erhalten worden.

Die Versuche, ohne Zuhilfenahme anderer optisch aktiver Stoffe eine solche Synthese zu erzielen, sind gescheitert. Dagegen ist es auf verschiedene Arten gelungen, eine asymmetrische Synthese zu erzielen, indem man intermediär andere optisch aktive Substanzen benutzt. Schon *E. Fischer* hatte beobachtet, daß bei der Anlagerung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms an ein bereits vorhandenes nicht die beiden möglichen Isomeren sich in gleichen Mengen bildeten, sondern daß eins bevorzugt wurde. Mit anderen Worten, es hatte eine asymmetrische Synthese stattgefunden. Indessen gelang es *E. Fischer* nicht, das neu gebildete optisch aktive Kohlenstoffatom von dem ursprünglichen zu trennen, so daß eine einwandfreie Charakterisierung nicht möglich war. Eine vollständige asymmetrische Synthese führte zuerst *Marckwald* aus.

1. Die Marckwaldsche Synthese.

Marckwald, dem die erste asymmetrische Synthese gelang, ging dabei aus von Methyläthylmalonsäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

Diese Substanz enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Wohl aber ist dies der Fall, wenn man in eine der Karboxylgruppen eine Alkaligruppe einführt. Es bilden sich dann zwei enantiomorphe Salze:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COONa \\ COOH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOH \\ COONa \end{matrix}$$

Da diese beiden Salze jedoch gleich begünstigte Konfigurationen darstellen, so wird sich beim Eindampfen ein äquimolekulares Gemisch von ihnen ausscheiden. Anders liegt der Fall, wenn statt des Natriums eine optisch aktive Base, z. B. Bruzin, zur Salzbildung verwendet wird. Dann sind die beiden Salze:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOBruzin \\ COOH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOH \\ COOBruzin \end{matrix}$$

nicht mehr enantiomorph, sondern diastereomer, und beim Eindampfen wird sich die begünstigtere Form im Überschuß ausscheiden.[1] Erhitzt man jetzt dieses Salz, so findet Abspaltung von Kohlensäure statt, und es bildet sich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, so daß eine Stabilisierung der Aktivität des methyläthylmalonsauren Bruzins erreicht wird. In der Tat ist die so erhaltene Valeriansäure optisch aktiv.

$$\underset{\text{Methyläthylmalonsäure}}{\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOBruzin \\ COOH \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Valeriansäure}}{\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} COOBruzin \\ H \end{matrix}}$$

Synthese von optisch-aktiver Valeriansäure.[2]

Methyläthylessigsaures Bruzin wird im Ölbad auf 170° erhitzt, bis sich alles verflüssigt hat und zugleich die Kohlensäureentwicklung beendigt ist. Der [illegible] Rückstand wird noch warm in heißem Wasser gelöst, mit der äquimolekularen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Valeriansäure mit Wasserdampf abgetrieben. Die getrocknete, bei 174° konstant siedende Säure zeigte im 1 dcm-Rohr die Drehung $\alpha_D = -1.7°$, was einem Gehalt von 10% l-Valeriansäure entspricht.

S. Tijmstra Bz hat die Methode dadurch verbessert, daß er im Vakuum arbeitete. Im Vakuum zersetzt sich das methyläthylmalonsaure Bruzin bereits bei [illegible] ziemlich schnell. Durch Überdestillieren der gebildeten Valeriansäure wurde dann ein Präparat erhalten, das im 1 *dcm*-Rohr eine Drehung $\alpha_D =$ [illegible] zeigte, also [illegible] % l-Valeriansäure enthielt.

---

[1] Vgl. zur Theorie dieser Reaktion *J. B. Cohen* und *P. S. Patterson*, Ber. 37, 1012 (1904). Ferner *Fajans*, Zeitschr. f. physik. Chemie 73, [illegible] (1910).

[2] *Marckwald*, Ber. 37, [illegible] (1904).

2. Die Synthesen Mc Kenzies.[1]

An die Synthese *Marckwalds* haben sich Diskussionen geknüpft, die ihren Charakter als asymmetrische Synthese anzweifeln. Einwandfreie asymmetrische Synthesen dagegen sind die von *Mc Kenzie* ausgeführten.

Es sind im wesentlichen 3 Gruppen von Synthesen.

Ihr gemeinsames Prinzip ist, eine Substanz ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom mit einer aktiven Substanz zu kuppeln und sodann durch eine chemische Reaktion ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu erzeugen.

Dies geschah

1. Durch Reduktion von l-Menthylketonsäureestern zu l-Menthyloxysäureestern. Hierbei wurde aktive Oxysäure gebildet, z. B.:

$$\underset{\text{Brenztraubensäure-l-menthylester}}{CH_3COCO_2C_{10}H_{19}} \longrightarrow \underset{\text{Milchsäure.}}{CH_3CH(OH)COOH.}$$

2. Durch Oxydation von l-Menthylfumarsäureester zu l-Menthylweinsäureester. Es entstand aktive Weinsäure

$$\underset{\text{Fumarsäure-l-dimenthylester}}{\begin{matrix} CH-CO_2C_{10}H_{19} \\ | \\ CH-CO_2C_{10}H_{19} \end{matrix}} \xrightarrow{\text{Permanganat}} \underset{\text{Weinsäure.}}{\begin{matrix} CH(OH)-COOH \\ | \\ CH(OH)-COOH \end{matrix}}$$

3. Durch *Grignard*sche Umsetzung von l-Menthylketonsäureester mit Magnesiumhalogenalkyl, wobei sich eine substituierte aktive Oxysäure bildete, z. B.:

$$\underset{\text{Benzoylameisensäure-l-menthylester}}{C_6H_5COCO_2C_{10}H_{19}} + MgJCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C-CO_2C_{10}H_{19} \\ / \; \backslash \\ OMgJ \;\; CH_3 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Methylmandelsäure.}}{\begin{matrix} C_6H_5C-COOH \\ / \; \backslash \\ OH \;\; CH_3 \end{matrix}}$$

Außer l-Menthol wurde als aktiver, die Synthese vermittelnder Alkohol auch l-Borneol und aktiver Amylalkohol verwendet, indessen entstehen die höchst drehenden Produkte bei Verwendung von l-Menthol.

Synthese von aktiver Milchsäure.[2])

Eine Lösung von 12·5 *g* l-Bornylbrenztraubensäureester in 50 cm^3 feuchtem Äther wurde mit einem Überschuß von Aluminiumamalgam versetzt. Sofort entwickelte sich lebhaft Wasserstoffgas. Es wurde dann 4 Tage lang täglich eine geringe Menge Äther und etwas Wasser hinzugefügt. Die ätherische Lösung wurde abgesaugt und der Rückstand mit Äther gewaschen. Das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl

---

[1]) Journ. of Chem. Soc. **85**. 1249. **87**. 1373. **89**. 365. — *Mc Kenzie* und *Wren*, **89**. 688. **91**. 1215. — *Mc Kenzie* und *Müller*, **95**. 544.

[2]) *Mc Kenzie* und *Wren*, Journ. of Chem. Soc. **89**. 692.

wurde in einer Lösung von 6·5 g Ätzkali in 70 *cm*³ Methylalkohol aufgelöst und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur gelassen. Dann wurde zur Vervollständigung der Verseifung die Flüssigkeit 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, der Methylalkohol abgedampft, Wasser zugefügt und das abgeschiedene Borneol abgesaugt. Das gegenüber Lackmus stark alkalische Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder schwach alkalisch gemacht. (Starke Alkalität ist zu vermeiden wegen der Gefahr des Razemisierens.) Die wässerige Lösung des Alkalisalzes wurde [illegible] mit Äther extrahiert und durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad mit Tierkohle entfärbt. Das Borneol war auf diese Weise vollständig entfernt. Die filtrierte und sterilisierte Lösung wurde nach 2 Tagen polarisiert. Ihr Volumen betrug [illegible] *cm*³. Im 4 *dm*-Rohr drehte sie $\alpha_D^{20} = +0{\cdot}4°$. Die freie Milchsäure war linksdrehend. Das isolierte Lithiumsalz hatte eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = +0{\cdot}40°$, während optisch reines Lithiumsalz $[\alpha]_D = +12{\cdot}0°$ hat.

Unter den angegebenen Bedingungen ist das Entstehen von aktiver Milchsäure durch partielle Verseifung des l-Bornyl-d-l-laktats oder infolge des Wachstums von Mikroorganismen ausgeschlossen, so daß in der Tat eine asymmetrische Synthese vorliegt.

Auch ein Beispiel von asymmetrischer Synthese mit Hilfe der *Grignard*schen Magnesiumhalogenalkyle wollen wir anführen.

Synthese von aktiver Methylmandelsäure.[1]

1·26 *g* Magnesiumspäne (3 Mol) werden zu einer Lösung von 7·4 g Jodmethyl (3 Mol) in 30 *cm*³ wasserfreien Äthers hinzugegeben. Wenn das Magnesium praktisch vollständig gelöst ist, wird die Lösung in eiskaltem Wasser gekühlt und eine Lösung von 5 *g* Benzoylameisensäure-l-menthylester (1 Mol) in 30 *cm*³ Äther auf einmal hinzugefügt. Die Lösung färbt sich sofort braun durch ausgeschiedenes Jod. Beim Schütteln des Kolbens beginnt sie zu sieden, eine heftige Reaktion tritt ein und die Lösung wird fast farblos. Zugleich scheidet sich eine feste Substanz aus. Nachdem die Mischung 1½ Stunden gut gekocht hat, fügt man allmählich Eis hinzu und einen Überschuß von verdünnter Salzsäure. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und der Rückstand mit Äther extrahiert, sodann die gesamte Äthermenge mit wenig verdünnter schwefliger Säure geschüttelt, um das freie Jod zu entfernen und schließlich mit Wasser gewaschen. Das beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl erhitzt man mit 33 *cm*³ Äthylalkohol und 17 *cm*³ alkoholischer Kalilauge (1 *cm*³ = [illegible] KOH) 1 Stunde lang. Dann verdampft man den Alkohol, fügt Wasser hinzu, saugt das feste Menthol ab und erhitzt das alkalische Filtrat einige Stunden in einem siedenden Wasserbad mit Tierkohle. Dadurch wird der Rest des Menthols ausgetrieben. Die filtrierte Lösung extrahiert man mit Äther, wobei 0·15 *g* eines nicht genau bekannten Nebenproduktes gewonnen werden. Die Lösung selbst neutralisiert man durch Hinzufügen einiger Tropfen verdünnter Salzsäure. *Mc Kenzie* erhielt ein Volum von 16 *cm*³. 14 *cm*³ davon wurden im 2 *dm*-Rohr polarisiert, wobei sich α_D [illegible] 4·16° ergab. Die [illegible] Säure schmolz bei 88°. $[\alpha]_D^{18} = -9{\cdot}5°$.

3. Asymmetrische Synthese mittelst Fermente.

Es ist *Rosenthaler*[2] gelungen, auch mittelst Fermente asymmetrische Synthese zu erzielen. Er benutzte die Einwirkung von Emulsin auf die

[1] *Mc Kenzie*, Journ. of Chem. Soc. 85, 1249.

[2] *Rosenthaler*, Biochem. Zeitschr. 14, 238 (1908); 17, 257 (1909); 26, 1; 26, 7 (1910).

Anlagerung von Blausäure an Aldehyde. Beim Benzaldehyd bildete sich dabei optisch aktives Mandelsäurenitril, durch dessen Verseifen optisch aktive Mandelsäure erhalten wurde. *Rosenthaler* stellt sich vor, daß die Blausäure eine lockere Verbindung mit dem optisch aktiven Emulsin eingeht und an den Blausäurerest dieser Additionsverbindung sich Benzaldehyd unter Bildung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms anlagert. Dadurch, daß die Zyanhydrinsynthese an einem optisch aktiven Komplex erfolgt, verläuft sie einseitig, und da die Asymmetrie auch nach der Abtrennung von dem optisch aktiven Ferment erhalten bleibt, so erhält man aktives Nitril und aktive Säure.

Aktive Mandelsäure aus Benzaldehyd.[1]

Als Emulsinpräparate lassen sich die käuflichen Präparate (von *E. Merck* und *Th. Schuchardt*) verwenden. 5 *g* Emulsin wurden in einem der Versuche mit 20 cm^3 Wasser angerieben, dann 0·675 *g* Blausäure hinzugesetzt und nach einer Stunde 20 *g* Benzaldehyd unter ständigem Schütteln dazu getröpfelt, was $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nahm. Dann wurde die Flüssigkeit noch im Schüttelapparat bei za. 20° 1 Stunde bewegt. Das Nitril wurde isoliert durch Ausschütteln mit Chloroform, das mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert wurde. Sodann blieb die Chloroformlösung $^1/_2$ Stunde mit rauchender Salzsäure stehen, das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand einige Zeit auf dem Dampfbad erwärmt. Dann wurde die Mandelsäure ausgeäthert und der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand zweimal aus Benzol umkristallisiert. Die erhaltene Mandelsäure hatte eine Drehung von $[\alpha]_D = -153{\cdot}78°$, während reinste bisher beobachtete Säure $[\alpha]_D = -156°$ hat.

Durch die Versuche *Rosenthalers* wurde bewiesen, daß es sich um eine enzymatische Reaktion handelt. Sie hat ein Optimum bei 25—30°. Auch ist wahrscheinlich, daß die asymmetrische Synthese durch eine andere Komponente des Emulsins bewirkt wird, als die bekannte hydrolysierende Wirkung des Emulsins auf Amygdalin. Denn eine 2%ige Emulsinlösung, die durch 14tägiges Erhitzen auf 40° oder durch 8tägiges auf 45° unwirksam gegen Amygdalin gemacht war, gab trotzdem noch aktive Mandelsäure.[2]) Bei 1stündigem Erhitzen auf 80° jedoch war die Fähigkeit des Emulsins zur asymmetrischen Synthese vermehrt. Das synthetisierende Enzym nennt *Rosenthaler* σ-Emulsin, das spaltende δ-Emulsin.

Rosenthaler hat eine Reihe von Versuchen mit anderen Aldehyden und Ketonen ausgeführt. In zahlreichen, wenngleich nicht in allen Fällen wurde aktives Nitril erhalten. Bei der Verseifung des Nitrils zur Säure (mittelst rauchender Salzsäure teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils auf dem Dampfbade) wurde jedoch häufig nicht die aktive Säure erhalten. Die nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über die ausgeführten Versuche. Die Methodik war im wesentlichen die gleiche wie die bei Mandelsäure beschriebene. Feste wasserunlösliche Aldehyde oder Ketone wurden in Chloroform oder Essigäther gelöst zur Reaktion verwendet.

[1]) l. c. **14**. 251.

[2]) Vgl. auch *Rosenthaler*, l. c. **26**. 4 (1910)

Aldehyd oder Keton	Nitril	Säure	Aldehyd oder Keton	Nitril	Säure
Azetaldehyd	d	[illegible]	Piperonal	[illegible]	[illegible]
Chloral	l	l	o-Nitrobenzaldehyd	d	[illegible]
Isobutyraldehyd	d	[illegible]	m-Nitrobenzaldehyd	[illegible]	[illegible]
Heptylaldehyd	d	[illegible]	p-Nitrobenzaldehyd	[illegible]	[illegible]
Oktylaldehyd	d	[illegible]	Zimtaldehyd	d	[illegible]
Zitral	l	[illegible]	Phenylazetaldehyd	d	d
Furfurol	d	[illegible]	Protokatechualdehyd	[illegible]	[illegible]
Salizylaldehyd	l	l	o-Phtalaldehyd	l	[illegible]
m-Oxybenzaldehyd	l	l	Isophtalaldehyd	d	l
p-Oxybenzaldehyd	l	l	Terephtalaldehyd	d	l
o-Methoxybenzaldehyd	d	[illegible]	Methyläthylketon	d	[illegible]
Anisaldehyd	d	l	Hypnon	d	[illegible]
Kuminol	d	[illegible]			

4. Asymmetrische Synthese durch Katalyse.

Ebenso wie es bei der Spaltung eines Razemkörpers durch Fermente *Bredig* und *Fajans* gelungen ist, das Ferment durch einen wohl definierten chemischen Katalysator zu ersetzen, ebenso ist es auch möglich, bei der asymmetrischen Synthese das Ferment durch einen Katalysator zu ersetzen. Allerdings werden dabei nur schwach drehende Produkte erhalten, aber wie *Bredig* und *Fiske* betonen, sind die günstigsten Bedingungen für den Verlauf dieser Synthese noch keineswegs hinreichend bekannt. Auch ist es keineswegs sichergestellt, daß die hohe Drehung der von *Rosenthaler* erhaltenen Mandelsäure nicht dadurch erhalten wurde, daß die Mandelsäure mehrfach umkristallisiert wurde (vgl. hierzu *Bredig* und *Fiske*, Biochem. Zeitschr. **46**, 18).

Katalytische Synthese von aktiver Mandelsäure.[1]

Da bereits geringe Mengen von Alkaloiden die Anlagerung von Blausäure an Benzaldehyd erheblich beschleunigen, so ließen *Bredig* und *Fiske* sich diese Reaktion bei Gegenwart von Chinin oder Chinidin abspielen. Mit Chinin erhielten sie linksdrehendes mandelsaures Natrium, mit Chinidin rechtsdrehendes.

Es wurden 50 cm^3 Benzaldehyd (also 0,5 Mol) in einem 250 cm^3-Meßkolben in ca. 170 cm^3 Chloroform gelöst, hierauf wurden 20 cm^3 wasserfreie Blausäure (also 0,5 Mol) zugesetzt und das Gemisch eine Stunde lang im Thermostaten bei 25° stehen gelassen; dann wurde es bis zur Marke mit Chloroform aufgefüllt und [illegible] des Alkaloids zugegeben. Nach 24 Stunden wurde der Inhalt des Kolbens in einen großen Schütteltrichter gegossen und mit 100 cm^3 einer ca. 4 normalen wässerigen Lösung von Schwefelsäure tüchtig geschüttelt. (Salzsäure nimmt das Alkaloid nicht aus der Chloroformschicht heraus.) Dann wurde die Chloroformschicht nochmals mit 100 cm^3 der Säure behandelt und darauf mit 100 cm^3 konzentrierter wässeriger Salzsäure bei Zimmertemperatur 1 Stunde stehen gelassen und dann das Chloroform abdestilliert. Unter der

[1] *Bredig* und *Fiske*, Biochem. Zeitschr. **46**, 11.

wässerigen Schicht blieb (wenn vorhanden) noch im Kolben etwas freier Benzaldehyd zurück. In diesen beiden Schichten schieden sich beim Abkühlen reichlich Kristalle von Mandelsäure ab. Um aber eine eventuelle *Pasteur*sche Kristallisationstrennung zu vermeiden, wurden zunächst wieder alle Kristalle durch Zusatz von Wasser gelöst, erst dann wurde die wässerige Schicht von dem Benzaldehyd getrennt und letzterer mit Wasser mehrmals ausgewaschen. Die wässerige Schicht samt allen Waschwässern wurde dann auf 500 cm^3 ergänzt und in einem 4 *dm*-Rohr polarisiert (Drehung I). Die Lösung wurde dann etwas eingedampft, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, das Ganze nochmals zu 500 cm^3 ergänzt und mit 50 cm^3 Benzol ausgeschüttelt. Der benzolische Auszug wurde in einem 2 *dm*-Rohr und die wässerige alkalische Mandelsäurelösung selbst in einem 4 *dm*-Rohr polarisiert (Drehung II und III).

	Drehung I	Drehung II	Drehung III
Nullversuche:			
1. Ohne Blausäure	— 0·01°	—	—
2. Ohne Benzaldehyd	— 0·01°	—	-
Hauptversuche:			
3. Mit Chinin	— 0·81°	— 0·01°	— 0·60°
4. Mit Chinidin	+ 0·92°	0·00°	+ 0·71°

Die isolierte l-Mandelsäure hatte eine spezifische Drehung $[\alpha]_D =$ — 4·7° (= 3% an aktiver Säure). Die d-Mandelsäure zeigte $[\alpha]_D = +$ 13·6° (= 8·7% an aktiver Säure).

Die organische Mikroanalyse nach Fritz Pregl.

Von Dr. **Hans Lieb**, Graz.

Einleitung.

Dem Wunsche des Herausgebers, die Methoden der organischen Mikroanalyse nach *Pregl* für dieses Handbuch zu beschreiben, bin ich gerne nachgekommen und konnte diese Aufgabe um so leichter übernehmen, als ich mich schon seit mehreren Jahren im Institute des Herrn Prof. *Pregl* mit der organischen Mikroanalyse beschäftige, die Entwicklung der Methoden größtenteils miterlebte und an der Ausarbeitung und Vervollkommnung neuer Methoden teilnahm. Indem ich also auch die eigenen Erfahrungen auf diesem Gebiete verwerten konnte, hielt ich mich in der Anordnung des Stoffes und bei der Schilderung der Bestimmungen ziemlich genau an die große monographische Veröffentlichung Prof. *Pregls*, die bei J. Springer in Berlin in Buchform erschienen ist. Da seit dem Erscheinen von *Pregls* Buch schon $1^1/_2$ Jahre verflossen sind und mittlerweile auf verschiedenen Gebieten im Grazer Laboratorium von *Pregl*, mir und anderen weitere nützliche Beobachtungen sich ergeben haben, sind auch diese hier aufgenommen. Ich erwähne unter anderem: die mikroanalytische Bestimmung des Arsens, die bequemste und zweckmäßigste Herstellung halogenfreier Sodalösungen, die exakte Herstellung von $^1/_{100}$ n-Lösungen und ihre Verwendung für die mikroanalytische Titration, ferner *Edlbachers* Modifikation der Bestimmung von Methylgruppen am Stickstoff sowie die Kritik von *Dubskys* vereinfachter Mikroelementaranalyse.

Ich war bemüht, eine möglichst ausführliche Beschreibung der Ausführung der Bestimmungen und der dazu nötigen Erfordernisse zu geben und auf alle Einflüsse hinzuweisen, die dabei zu beobachten sind. Daher kann ich wohl erwarten, daß es mit Hilfe dieser Darstellung auch dem auf dem Gebiet der Mikroanalyse noch nicht Bewanderten nach kurzer Anleitung gelingen wird, sich die Methoden anzueignen und damit auch ganz selbständig günstige Erfolge zu erzielen.

Die mikrochemische Wage von Kuhlmann.

Die für alle Wägungen in Verwendung stehende „mikrochemische Wage" wird von der Präzisionswagenfabrik *W. Kuhlmann* in Hamburg

in einer über Anregung Prof. *Pregls* für die Zwecke der quantitativen Mikroanalyse besonders geeigneten Ausführung gebaut. Obwohl ihre Einrichtung und das Wägen mit derselben in diesem Handbuch[1]) ausführlich beschrieben und dort auch eine Abbildung zu finden ist, so muß sie doch auch hier wieder erwähnt werden wegen einiger Eigentümlichkeiten und einiger Verbesserungen, die inzwischen angebracht wurden.

Die mikrochemische Wage zeigt bei der höchst zulässigen Belastung von 20 Gramm dieselbe Empfindlichkeit wie im unbelasteten Zustand und gestattet, die Wägung mit einer Genauigkeit von ± 0·001 *mg* mühelos vorzunehmen, was sie einerseits der Starrheit der Balkenkonstruktion, durch die bei einer Balkenlänge von nur 70 *mm* auch bei der Maximalbelastung keine nachweisbare Durchbiegung möglich ist, andrerseits dem Umstande verdankt, daß die drei vollkommen geradlinigen Schneiden nicht nur in einer Ebene liegen, sondern auch untereinander parallel sind; ferner verdankt sie die große Empfindlichkeit der Verfeinerung der Methode des Schneidenschliffes durch *Kuhlmann*. Die Wage ist jetzt außer mit der an der Reiterverschiebung mitfahrenden Lupe mit einem gegenüber den älteren Modellen vorteilhaft angebrachten äquilibrierten Vorderschieber des Gehäuses, einer Aufhängevorrichtung an der linken Wagschale für die Absorptionsapparate und mit einer von der Regulierung der Empfindlichkeit unabhängig angebrachten Fahne mit Rädchen zur Nullpunktseinstellung ausgestattet. Das Reiterlineal besitzt 100 vollkommen gleichartig geschnittene Kerben, in die sich der Reiter, besonders wenn man ihn durch einen seitlichen Stoß mit der Reiterverschiebung in Schwingung versetzt, sich bis zum tiefsten Punkt einreiten kann. Die Wage ist so gebaut, daß sie sich im unbelasteten Zustand nur dann im Gleichgewicht befindet, wenn der 5 *mg* schwere Reiter in der ersten mit „0“ bezeichneten Kerbe über dem linken Gehänge sitzt. Das Aufsetzen des Reiters auf die Hundertste mit „10“ bezeichnete Kerbe über dem rechten Gehänge bedingt demnach eine Belastung der Wage auf der rechten Seite mit 10 *mg*, eine Reiterverschiebung um 10 Kerben entspricht also einer Belastungsänderung von 1 *mg* und eine Reiterverschiebung um einen Zahn einer solchen von 0·1 *mg*. Die am Reiterlineal eingezeichneten Ziffern unter jeder zehnten Kerbe bedeuten ganze Milligramme, wobei die Zählung von der mit „0“ bezeichneten Kerbe nach rechts fortlaufend erfolgt.

Die Empfindlichkeit der mikrochemischen Wage muß derart eingestellt sein, daß die Verschiebung des Reiters um einen Zahn, also um 0·1 *mg*, eine Ausschlagsdifferenz um 10 Teilstriche nach der entgegengesetzten Seite an der durch die Spiegelablesung vergrößert erscheinenden Skala bewirkt. Demnach entspricht ein Ausschlagsunterschied von einem Teilstrich an der Skala 0·01 *mg*. Da man aber schon nach kurzer Übung die Ausschläge der schwingenden Wage auf Zehntel eines

[1]) Bd. 5, S. 1307—1311 (1912).

Teilstriches schätzen lernt, so kann man bei Beobachtung einer Reihe von Umkehrpunkten die Wägung mit einer Genauigkeit von ± 0·001 *mg* ausführen, wenn alle anderen erforderlichen Bedingungen an der Wage erfüllt sind.

Bei Wägungen, die mit solcher Genauigkeit vorgenommen werden müssen, ist es vorteilhaft, die Beobachtung der Ausschläge des Zeigers, die sich nicht über 5 Teilstriche erstrecken sollen, um den Mittelstrich der Skala als Nullpunkt gerechnet so vorzunehmen, daß man den 10. Teil eines Skalenstriches als Einheit nimmt und demnach zum Beispiel einen Ausschlag um 2·7 Teilstriche nach rechts mit „27 rechts“ bezeichnet. Schlägt darauf die Wage um 3·4 Teilstriche nach links aus „= 34 links“, so ist in diesem Falle die Ausschlagsdifferenz „7 links“, es muß also von dem auf der rechten Wageschale befindlichen Gewicht, vermehrt um das Gewicht der Reiterbelastung, der Betrag von 0·007 *mg* subtrahiert werden. Wenn die Ausschlagsdifferenz „7 rechts“ wäre, so müßte der Betrag von 0·007 *mg* natürlich zum Gewichte addiert werden. Sind beide Ausschläge der Wage auf der einen Seite vom Mittelstrich der Skala als Nullpunkt gerechnet, so sind sie zu addieren, und die Summe zum Gewichte auf der Wagschale, vermehrt um das Gewicht der Reiterverschiebung, entweder zu addieren oder davon zu subtrahieren, je nachdem die Ausschläge auf der rechten oder linken Seite vom Mittelstrich gelegen sind. Der Anfänger wird in der ersten Zeit gezwungen sein, die einzelnen Ausschläge zu notieren, um die Ausschlagsdifferenz oder Summe zu ermitteln. Bald gewöhnt man sich daran, diese kleinen Rechenoperationen im Kopfe auszuführen. Begünstigt wird diese Art der Wägung noch dadurch, daß die mikrochemische Wage von *Kuhlmann* einerseits nur geringe Ermüdbarkeit zeigt, d. h. daß die Abnahme der Ausschläge geringfügig und regelmäßig ist und daß sie anderseits konstante Ausschlagsdifferenzen aufweist, die voneinander nur selten um 0·001—0·002 *mg* abweichen.

Von der richtig eingestellten Empfindlichkeit der unbelasteten und belasteten Wage überzeugt man sich dadurch, daß man nach Feststellung des Nullpunktes den Reiter um einen Zahn verstellt. Jetzt müssen die Ausschläge nach links erfolgen und die Summe derselben muß den Wert von 100 ergeben. Ist die Wage belastet, so stellt man das einemal den Reiter so, daß die Ausschlagsdifferenz rechts, also auf der positiven Seite gelegen ist, und bestimmt die positive Ausschlagsdifferenz. Dann verstellt man den Reiter um einen Zahn nach rechts, wodurch die Ausschläge linksseitig werden und die Ausschlagsdifferenz negativ. Die Summe der positiven und negativen Ausschlagsdifferenz muß wieder den Wert von 100 ergeben. Auf diese Weise kann jederzeit eine Wägung auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Der Ort und die Art der Aufstellung der Wage erfordern besondere Beachtung. Zum bequemen und sicheren Arbeiten stellt man sie auf einer Marmorplatte auf, die auf Eisenträgern aufruht unter Dazwischenlegen von Bleiblech als nicht federndes Material. Die Eisenträger sind in die

Wand einer Grundmauer eingelassen. Im allgemeinen ist die Wage gegen Erschütterungen nicht besonders empfindlich. Was den Ort der Aufstellung betrifft, so ist wegen der Empfindlichkeit gegen Luftströmungen, die im Wagengehäuse ausgelöst werden, darauf zu achten, daß die Wage nicht neben einem Ofen, wohl aber an der einem Ofen gegenüberliegenden Wand aufgestellt werden kann, in deren Innerem aber kein Heizschlauch verlaufen darf. Sonnenstrahlen sind sorgfältig abzuhalten und die Lampe darf sich nicht in unmittelbarer Nähe befinden, da alle diese Einflüsse Nullpunktsverschiebungen bewirken.

Vorübergehende Nullpunktsverschiebungen werden besonders durch Luftströmungen im Innern des Wagengehäuses hervorgerufen, worauf auch beim Wägen zu achten ist. So dürfen während der Wägung außer dem zu wägenden Körper bis dahin außerhalb des Wagengehäuses gelegene Gegenstände, wie z. B. der Kupferblock, nicht in der Wage gelassen werden. Besonders der tiefer temperierte Kupferblock neben der linken Wagschale stehen gelassen, bewirkt eine bald bemerkbare Nullpunktsverschiebung nach rechts, die nach Entfernung des Blockes allmählich wieder zurückgeht. Das Anlegen der flachen Hand an die Seitentüren der Wage bewirkt ebenfalls eine Nullpunktsverschiebung. Gegenstände aber, die beim Wägen stets gebraucht werden, wie die kleinen Gewichte, die Taragewichte und vor allem die Tarafläschchen mit Schrot verwahre man dauernd im Wagengehäuse. Die kleinen Gewichte, von denen seit Einführung der Tarawägung beinahe nur mehr das 50-, die zwei 20- und das 10 *mg*-Gewicht gebraucht werden, lege man in ein mit schwarzem Samt ausgepolstertes flaches Schälchen und stelle dieses in die Wage neben die rechte Wagschale. Vor Beginn einer Reihe von Wägungen lasse man die Wage geöffnet stehen, damit ein völliger Ausgleich etwa vorhandener Temperatur- und Feuchtigkeitsunterschiede, „Klimaausgleich" zwischen dem Wageninnern und dem Wagenzimmer eintritt.

Hat man Wägungen zu machen, die zeitlich weit auseinander liegen, was besonders beim Trocknen von Substanzen der Fall ist, so muß jedenfalls, da im Laufe des Tages immer kleine Nullpunktsverschiebungen zu beobachten sind, der Nullpunkt nach jeder Wägung festgestellt und auf eine Änderung desselben bei Berechnung der erfolgten Gewichtsveränderungen Rücksicht genommen werden. Für die rasche Berechnung einer Gewichtsänderung bei einer zwischen zwei Wägungen eingetretenen Nullpunktsverschiebung hat sich die Beachtung folgender Regeln bewährt:

„1. Die Nullpunktsverschiebung ist die Anzahl Tausendstel-Milligramm, um die die unbelastete Wage bei der nach längerer Zeit vorgenommenen zweiten Prüfung anders einspielt als bei der ersten. Sie ist positiv, wenn die Wanderung von links nach rechts erfolgt ist, und negativ bei einer Wanderung des Nullpunktes von rechts nach links.

2. Man findet das wahre Gewicht der getrockneten Substanz oder des Gegenstandes, der nach Eintritt der Nullpunktsverschiebung wieder gewogen werden soll, indem man die Nullpunktsverschiebung mit dem

entgegengesetzten Vorzeichen addiert. Es muß also eine positive Nullpunktsverschiebung vom ermittelten Gewichte des Gegenstandes subtrahiert, eine negative dagegen addiert werden."

Wenn die Nullpunktsverschiebung der Wage mehrere Hundertstel beträgt, so wird diese Abweichung durch vorsichtiges Drehen des Rädchens an der Fahne, wozu man sich, um eine Erwärmung der Fahne zu vermeiden, einer Pinzette bedient, annähernd korrigiert und die letzte Feineinstellung zur Korrektur von 1—2 Teilstrichen mit den beiden Stellschrauben des Gehäuses vorgenommen.

Von Zeit zu Zeit muß die Wage auch bei größter Reinlichkeit und Sorgfalt gründlich geputzt werden, besonders aber dann, wenn sie die Erscheinung des Klebens zeigen sollte, das heißt, wenn durch Verunreinigung der Arretierungskontakte eine Wagschale beim Lösen der Arretierung nach der Seite hingerissen wird oder wenn durch Staubteilchen und Härchen am Reiterlineal, an den Schneiden oder an der Zeigerspitze Unregelmäßigkeiten in den Ausschlägen auftreten.

Man öffnet die Seitentüren, zieht den Vorderschieber hoch und legt ihn, ohne die Verbindung mit den Gegengewichten zu lösen, auf das Wagengehäuse. Hierauf nimmt man die Schalen und Gehänge ab und legt sie in richtiger Reihenfolge auf die Glasscheibe des Schiebers. Nun hebt man den Balken mit Zeiger ab, wobei man mit größter Sorgfalt darauf zu achten hat, daß man die Zeigerspitze nicht etwa durch Anstoßen verbiegt. Jetzt kann die Grundplatte mit feuchter Gaze abgewischt und das übrige Wagengehäuse geputzt werden. Die Schalen und Gehänge reibt man mit einem fett- und säurefrei gewaschenen und scharf getrockneten Rehlederläppchen ab, am Balken pinselt man besonders das Reiterlineal und die Zeigerspitze sorgfältig aus. Dann reibt man sämtliche 12 Arretierungskontakte, die sich am Balken, an den Gehängen und an der Arretierungsvorrichtung der Säule befinden, mit trockenem Rehleder energisch ab. Schließlich reinigt man die Schneiden des Balkens und die entsprechenden Auflagen auf der Säule am besten unter Kontrolle mit einer Uhrmacherlupe mit trockenem Rehleder. Nun wird die Wage wieder zusammengesetzt, indem man zuerst den Balken aufsetzt und das linke Gehänge einhängt. Nach vollständiger Zusammenstellung korrigiert man die stets eintretende starke Nullpunktsverschiebung durch Drehen des Rädchens an der Fahne. Erst nach einer halben Stunde, wenn die angegriffenen Metallteile ausgekühlt sind, kann die genaue Nullpunktseinstellung vorgenommen werden.

Eine Änderung der Empfindlichkeit der Wage tritt infolge der Reinigung der Wage niemals ein, außer wenn man durch sehr unvorsichtige Behandlung des Balkens auch die Stellung der Vertikalschrauben, die zum Einstellen der Empfindlichkeit dienen, geändert hat. Einige Zeit nach der Reinigung ist die Empfindlichkeit infolge der Erwärmung der Metallteile durch das Angreifen mit den Fingern natürlich nicht genau. Eine Einstellung der Empfindlichkeit, was übrigens sehr mühsam und zeitraubend ist, ist überhaupt bei ver-

sichtiger Behandlung der Wage niemals notwendig, da die Wage bereits mit genau eingestellter Empfindlichkeit von *Kuhlmann* geliefert wird.

Um Objekte, die immer in Verwendung stehen, wie z. B. das Platinschiffchen, die Absorptionsapparate für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, Filterröhrchen, Mikro-Neubauertiegel, Mikro-Platintiegel, möglichst bequem und rasch wägen zu können, ohne daß man genötigt wäre, viele Gewichte aufzulegen, bedient man sich passender Taragewichte. Für das Platinschiffchen benützt man eine Tara aus Aluminiumdraht, die zum bequemen Auflegen und Anfassen entsprechend gebogen wird und deren Gewicht durch Zufeilen derart mit dem Platinschiffchen in Übereinstimmung gebracht wird, daß der Reiter der Wage in eine der ersten 10 Kerben zu sitzen kommt, wodurch die Substanzwägung ohne Anwendung von Gewichten nur mit Hilfe der Reiterverschiebung und Zeigerablesung möglich ist.

Als Taragewichte für schwerere Gegenstände, wie z. B. für Absorptionsapparate, Filterröhrchen und Platintiegel, eignen sich dünnwandige Glasfläschchen, die von *Kuhlmann* in Hamburg, fortlaufend numeriert, bezogen werden können. Das Austarieren erfolgt mittelst kleinen Bleischrotes (sogenanntem Vogeldunstschrot Nr. 15). Die Tarawägung erspart einem nicht nur viel Zeit und Mühe, sondern hat auch den Vorteil, daß Irrtümer beim Notieren der Gewichte viel seltener vorkommen.

Die mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Das in diesem Handbuch Bd. 5, S. 1311—1332 (1912) von *Pregl* beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes erfuhr seither in jeder Beziehung so viel Verbesserungen und Änderungen, daß es notwendig ist, ohne an das alte anzuknüpfen, eine vollständige und ausführliche Beschreibung der neuen Methode zu geben. Es wurden im Laufe unzähliger Versuche und Analysen alle möglichen Fehlerquellen aufgedeckt, alle schädlichen Einflüsse durchschaut und beseitigt und alle Bedingungen genau ermittelt, die für das tadellose Gelingen einer Bestimmung eingehalten werden müssen. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß durch Verlängerung der Rohrfüllung der Quecksilbergasometer entbehrlich wurde, daß durch Einführen der Universalfüllung in einem und demselben Verbrennungsrohr jede Substanz, ob sie nun neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff oder Halogen oder Schwefel oder alle genannten Elemente enthält, analysiert werden kann, und daß durch vorteilhafte Abänderungen in der Konstruktion der Absorptionsapparate nicht nur die Gewichtskonstanz derselben noch wesentlich erhöht, sondern auch ihre Füllung sehr erleichtert wurde. Die Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse im ganzen System und besonders im Bereiche der Absorptionsapparate wurden als für das Endergeb-

nis von größter Bedeutung erkannt und waren der Anlaß zur Einführung des Druckreglers und der *Mariotte*schen Flasche. Ebenso wurde erkannt, daß neue frische Kautschukschläuche an die durchströmenden Gase kohlenstoff-wasserstoffhaltige Dämpfe abgeben und daher vor Gebrauch bei der Mikro-Elementaranalyse einem künstlichen Alterungsverfahren unterzogen werden müssen. Die Kautschukverbindungen zwischen den Absorptionsapparaten, vor allem aber zwischen dem letzten Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlorkalziumrohr waren früher häufig die Ursache fehlerhafter Analysenwerte, bis es durch entsprechende Vorbehandlung dieser Kautschukstücke gelang, auch diesen Fehler auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Auch der Behandlung der Absorptionsapparate beim Reinigen und Abwischen nach einer Analyse wurde Beachtung geschenkt und gefunden, daß gerade in diesem Punkt mancher Anfänger die schwersten Fehler begehen kann. Schließlich sei erwähnt, daß **auch ein einfaches und genaues Verfahren zur Analyse von Flüssigkeiten** gefunden wurde.

Erfordernisse: Die für die Verbrennung erforderlichen Gase, Sauerstoff und Luft, sind in großen Gasometern vorrätig zu halten. Man verwendet jetzt wohl nur aus flüssiger Luft bereiteten Bombensauerstoff.

Ist man aber einmal gezwungen, aus Kaliumchlorat und Braunstein hergestellten Sauerstoff zu verwenden, so ist darauf zu achten, daß die Gase langsam entwickelt werden, aus dem Entwicklungsgefäß unmittelbar durch eine Reihe gut wirkender Kühler strömen und erst nach völliger Abkühlung durch einen Schlauch in den Gasometer geleitet werden; denn der heiße Gasstrom nimmt aus den Kauschukschläuchen kohlenstoff-wasserstoffhältige Dämpfe mit und ist dann für die Mikroanalyse nicht mehr brauchbar.

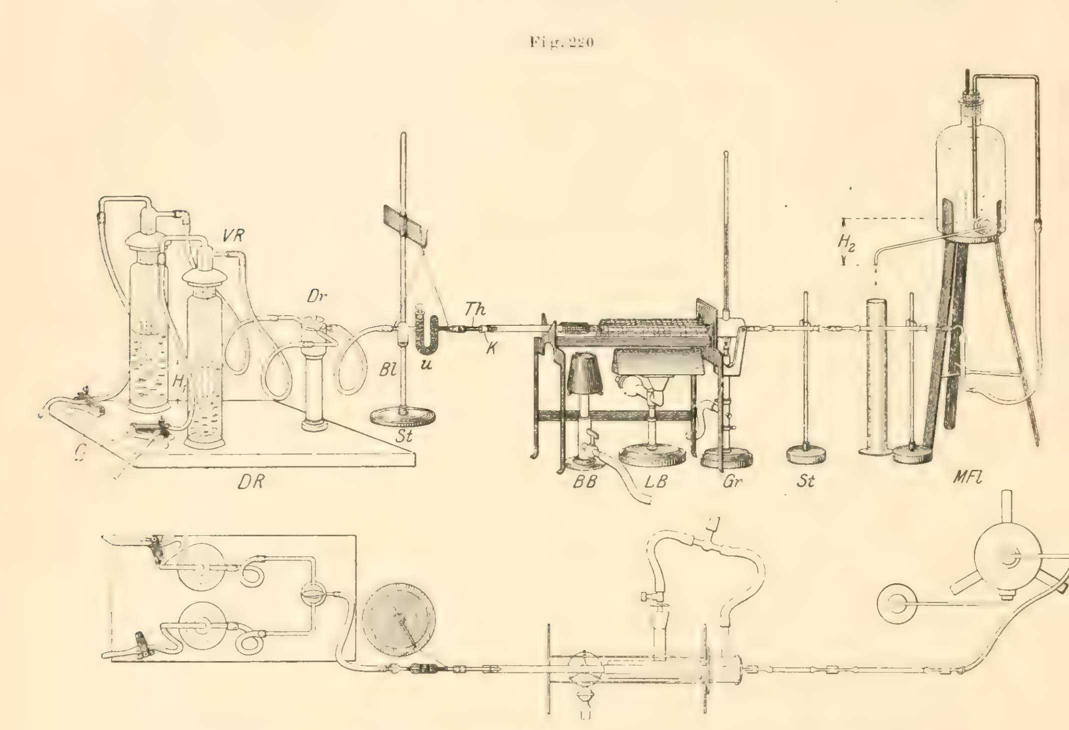
Da die Laboratoriumsluft häufig Dämpfe organischer Lösungsmittel enthält, füllt man den Luftgasometer im Freien oder am offenen Fenster.

Da neue frische Kautschukschläuche an die durchströmenden Gase häufig kohlenstoff-wasserstoffhältige Dämpfe abgeben, die in der Mikroanalyse bereits positive Fehler bedingen können, so sind sämtliche Schlauchleitungen von den Gasometern bis zum Verbrennungsrohr einem künstlichen Alterungsprozeß zu unterziehen. Nach dem sorgfältigen Ausspülen mit Wasser legt man sie in einen auf 100—110° erhitzten Trockenschrank und saugt mit der Wasserstrahlpumpe während 1—2 Stunden einen Luftstrom durch. Übrigens ist es sehr zu empfehlen, für längere Zuleitungen dünne Bleiröhren zu nehmen und nur dort, wo größere Beweglichkeit erforderlich ist oder ein Quetschhahn angebracht werden muß, gealterte Schläuche zu verwenden.

Zur Regulierung der Gasstromgeschwindigkeit bedient man sich gewöhnlich der Schraubenquetschhähne. Da in der Mikroanalyse gerade die Gasstromgeschwindigkeit von größter Wichtigkeit ist, die Quetschhahnregulierung aber niemals ganz gleichmäßig gehandhabt werden kann, ist für diese Zwecke der sogenannte Druckregler *DR* eingeführt worden.

Er besteht im wesentlichen (Fig. 220) aus zwei auf einem Brett angebrachten und durch Schrauben festgehaltenen Glockengasometern *VR*, das sind Glasflaschen von 240 *mm* Höhe und 60 *mm* äußerem Durchmesser mit Holzkappen über der Mündung, in deren zentrale Bohrung die eigentlichen Gasometerglocken zwischen Metallfedern eingeschoben und in der Höhe verstellt werden können. Diese bestehen aus Glasrohren von 200 *mm* Länge und 20 *mm* Durchmesser, in deren oberes zugeschmolzenes Ende eine dünne Glasröhre zentral eingeschmolzen ist, die fast bis an das untere offene Ende reicht. Durch diese dünne Glasröhre, die außerhalb der weiten Röhre zweimal rechtwinkelig gebogen ist und durch einen mit Präzisionsquetschhahn *Q* versehenen

Fig. 220.



Gesamtansicht der CH-Bestimmung in Ansicht und Aufriß. (1/12 natürl. Größe.)
DR Druckregler. *VR* verschiebbare Röhre (Glockengasometer). H_1 Niveaudifferenz. *Qu* Präzisionsschraubenquetschhahn, *Dr* Dreiweghahn, *U* U-Rohr mit *Bl* Blasenzähler, *Th* konische Thermometerröhre, *K* Kautschukpfropf, *BB* beweglicher Brenner, *LB* Langbrenner, *Gr* Granate, *MFl Mariotte*sche Flasche, H_2 die durch sie erzeugte Saugwirkung, *St* Stativ.

Kautschukschlauch mit dem Vorratsgasometer in Verbindung steht, wird das Gas in den Druckregler geleitet. Das Gasableitungsrohr ist seitlich oben am Glockenrohr angeschmolzen und durch einen Kautschukschlauch mit dem einen Glasstück des Dreiweghahnes verbunden, der es ermöglicht, aus den zwei Druckreglern abwechselnd Sauerstoff und Luft einzuschalten. Die Glasflaschen sind zur Hälfte mit natronlaugenhältigem Wasser gefüllt.

Wird in den Druckregler Luft oder Sauerstoff einströmen gelassen, so sinkt das Flüssigkeitsniveau in der halb eingetauchten Glockenröhre bis zur unteren Mündung, aus der jeder weitere Gasüberschuß ins Freie entweicht. Der Gasdruck ist also gegeben durch die Niveaudifferenz im äußeren Gefäß und im Innern der verschiebbaren Glockenröhre und kann

niemals überschritten werden. Nur durch Höherziehen oder Tieferstellen der Glockenröhre kann man eine Gasdruckänderung erzielen und dadurch die Geschwindigkeit der durch das Verbrennungsrohr streichenden Gase willkürlich auf ein bestimmtes Maß einstellen. Die Glockengasometer haben bei Gebrauch bis zu ihrer unteren Mündung mit Gas gefüllt zu sein. Es ist aber auch dafür zu sorgen, daß die aus den Vorratsgasometern eintretenden Gasströme durch vorgelegte Quetschhähne soweit gedrosselt sind, daß nicht unnötigerweise aus der unteren Mündung der Glockenröhre viel Gas ins Freie entweicht.

Die zwei Druckregler stehen durch Kautschukschläuche mit den zwei Glasstücken eines Dreiweghahnes *Dr* in Verbindung und dieser wieder mittelst eines Kautschukschlauches mit dem Blasenzähler und U-Rohr, *Bl*, *U* (Fig. 221). Der eine Schenkel des U-Rohres ist zugeschmolzen, der andere, an den seitlich der Blasenzähler angeschmolzen ist, ist durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschließbar. Die Öffnung für die eintretenden Gase im Blasenzähler darf nie mehr als ein Millimeter im Durchmesser betragen. Für die Füllung dieses Apparates bringt man in das seitliche Ansatzrohr des geschlossenen Schenkels und in das Verbindungsrohr zwischen Blasenzähler und U-Rohr etwas Watte, füllt dieses zu zwei Drittel mit hirsekorngroßem Chlorkalzium, den noch leeren Anteil

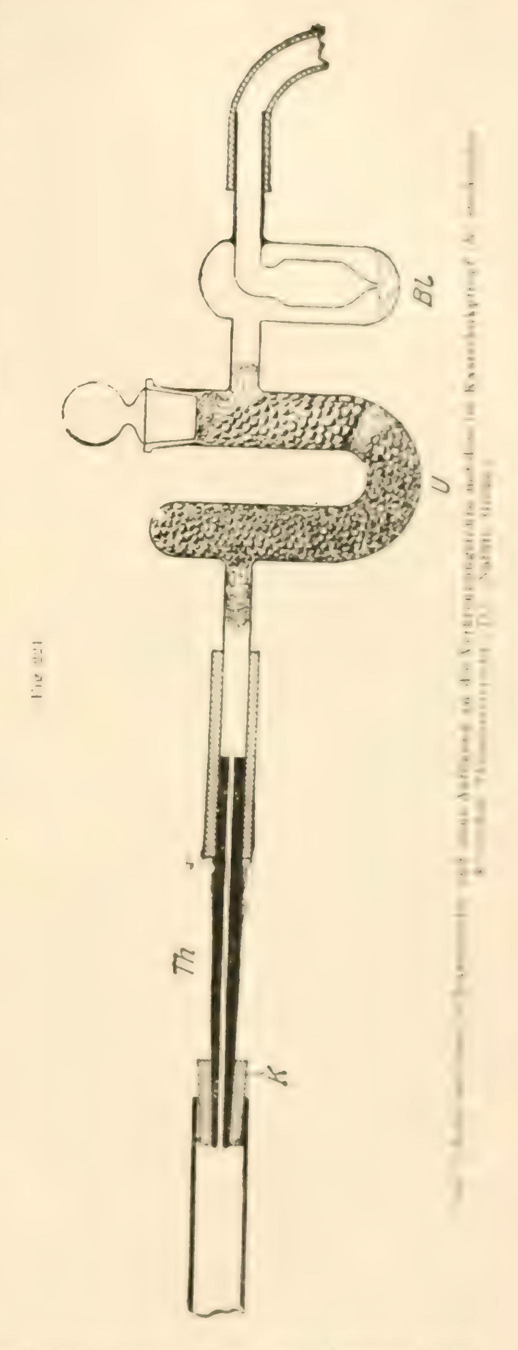


Fig. 221.

mit hirsekorngroßem Natronkalk und verschließt mit dem Glasstopfen unter Verwendung von *Krönig*schem Glaskitt (siehe Absorptionsapparate). In den Blasenzähler saugt man so viel 50%ige Kalilauge, daß die 1 *mm* weite Gaseintrittsöffnung gerade in die Lauge eintaucht. Mittelst eines entsprechend geformten Drahtbügels hängt man den Apparat an dem Haken eines kleinen Stativs auf, verbindet den Blasenzähler durch einen Schlauch mit dem Dreiweghahn und das Ansatzröhrchen des U-Rohres mit einer 40 bis 50 *mm* langen Thermometerkapillare *Th*, von der das eine Ende konisch ausgezogen ist, unter Verwendung eines dickwandigen mit geschmolzenem Vaselin im Vakuum vorbehandelten Verbindungsschlauchstückes derart, daß sich Glas und Glas berührt. An das konisch verjüngte Ende der Thermometerkapillare steckt man einen Kautschukstopfen *K*, der in die Mündung des Verbrennungsrohres paßt.

Als Verbrennungsrohr verwendet man eine Jenaer Hartglasröhre von 400 *mm* Länge und einem äußeren Durchmesser von 9·5—10·5 *mm*. An das eine Ende ist ein 20 *mm* langer, nicht zu engluminiger Schnabel von 3—3·5 *mm* äußerem Durchmesser angesetzt, dessen Ende ganz eben abgeschnitten ist und dessen Kanten auf feinem Schmirgelpapier poliert wurden.

Zur Füllung des Rohres sind erforderlich: 1. Gereinigter *Gooch*-Tiegelasbest zur Herstellung der Asbestpfröpfe. Er ist vor dem Einfüllen auf einem Platindeckel und in der Flamme sehr sorgfältig auszuglühen.

2. Feine Silberwolle. Sie ist vor Gebrauch im Wasserstoffstrom und hierauf im Sauerstoffstrom auszuglühen. Alte, mit Halogen beladene Silberwolle wird auf demselben Wege regeneriert.

3. Bleisuperoxyd. Da das für diesen Zweck in Hirsekorngröße erhältliche Präparat manchmal nicht den Anforderungen entspricht, bereitet man sich dasselbe selbst. Käufliches pulvriges Bleisuperoxyd wird mit konzentrierter Salpetersäure in einer Abdampfschale auf dem Wasserbad erhitzt, hierauf mit Wasser digeriert und durch wiederholtes Dekantieren mit destilliertem Wasser gewaschen. Den auf dem Wasserbad nicht ganz zur Trockene eingedampften Rückstand zerschneidet man mit einem scharfen Spatel in kleine Würfel, gibt diese in eine Pulverflasche und rotiert mit der Hand oder bequemer auf der langsam laufenden Drehbank. Die dabei entstandenen hirsekorngroßen Kügelchen werden dann vom pulvrigen Teil abgesiebt und dieser nach neuerlichem Befeuchten wieder dem Körnungsverfahren unterzogen. Zur Herstellung schöner Körnchen darf auf keinen Fall irgend ein Klebemittel verwendet werden, da solche Präparate beim Erhitzen tagelang flüchtige Stoffe in die Absorptionsapparate abgeben. Um die letzten Spuren von Salpetersäure zu neutralisieren und dadurch das sonst sehr lang dauernde Ausglühen eines frisch gefüllten Verbrennungsrohres wesentlich abzukürzen, ist es sehr zu empfehlen, das Bleisuperoxyd vor dem Einfüllen in das Verbrennungsrohr mit Ammoniak in der Weise

zu behandeln, daß man es auf eine Stunde unter eine Glasglocke neben Ammoniak stellt.

4. Eine Mischung gleicher Teile drahtförmiges Kupferoxyd und Bleichromat von Hirse- bis Hanfkorngröße als eigentliche oxydierend wirkende Füllung des Rohres.

Für die Füllung bringt man in das zuvor gründlich gewaschene und getrocknete Rohr zuerst Silberwolle in einer Länge von 10 *mm*, schiebt mit einem scharfkantigen Glasstab eine 2—3 *mm* dicke Schichte frisch ausgeglühten *Gooch*-Tiegelasbestes darauf, füllt dann in einer Länge von 20—25 *mm* gekörntes Bleisuperoxyd ein, auf welches man in mehreren Portionen wieder frisch ausgeglühten *Gooch*-Tiegelasbest gibt und mit dem Glasstab festdrückt, so daß an dieser Stelle ein dichter Pfropfen, der sogenannte Bremspfropf, in einer Schichtlänge von 7 *mm* entsteht, der dazu dient, hier die größte Gasreibung zu erzeugen und zu bewirken, daß über diese Stelle in gleichen Zeiten immer nur gleiche Gasmengen strömen können. Um den Bremspfropf nicht zu dicht zu machen, ist es angezeigt, vor der weiteren Füllung das Rohr auf seine Durchlässigkeit durch Anschalten an das U-Rohr mit dem Blasenzähler zu prüfen. Es sollen bei einem Drucke von 50 *mm* im Druckregler in einer Minute 4—5 cm^3 Gas durch das Rohr strömen, gemessen am abtropfenden Wasser der angeschalteten *Mariotte*schen Flasche.

Nachdem man den Bremspfropf entsprechend dicht hergestellt hat, wischt man das Rohr mit einem Wattebäuschchen zur Entfernung von anhaftenden Bleisuperoxydteilchen gründlich aus und schiebt dann wieder Silberwolle locker gestopft in einer Länge von 30 *mm* ein, die man gegen die folgende Füllung abermals durch ein Asbestbäuschchen abgrenzt. Nun bringt man eine 130 *mm* lange Schichte des Gemisches von Kupferoxyd und Bleichromat ein, auf diese etwas Asbest, wischt das Rohr mit Watte aus und schiebt endlich Silberwolle in einer Länge von 25—30 *mm* ein.

Bevor man mit einem frisch gefüllten Rohr eine Analyse ausführen kann, muß man es 4—5 Stunden unter abwechselndem Durchleiten eines langsamen Luft- und Sauerstoffstromes ausglühen und dann einen blinden Versuch anstellen, um sicher zu sein, daß vom Bleisuperoxyd und Bleichromat nichts mehr abgegeben wird und die Gase und Schlauchverbindungen einwandfrei sind. Bei diesem Versuch darf das Chlorkalziumrohr nur noch um 0·03—0·04 *mg* und das Natronkalkrohr um 0·02—0·03 *mg* an Gewicht zunehmen. Bei vorsichtiger Behandlung, d. h. wenn man niemals übermäßig glüht und das Bleisuperoxyd nicht über 180° erhitzt, hält ein Verbrennungsrohr 200—300 Analysen aus. Nur wenn zahlreiche, stark halogenhaltige Substanzen verbrannt werden, muß die zuletzt eingefüllte Silberschichte von Zeit zu Zeit erneuert werden.

Die geschilderte Art der Rohrfüllung ist als Universalfüllung zu bezeichnen, weil nur in einem derart gefüllten Rohr jede Substanz von beliebiger Zusammensetzung, ob sie neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff oder Halogene oder Schwefel oder alle genannten

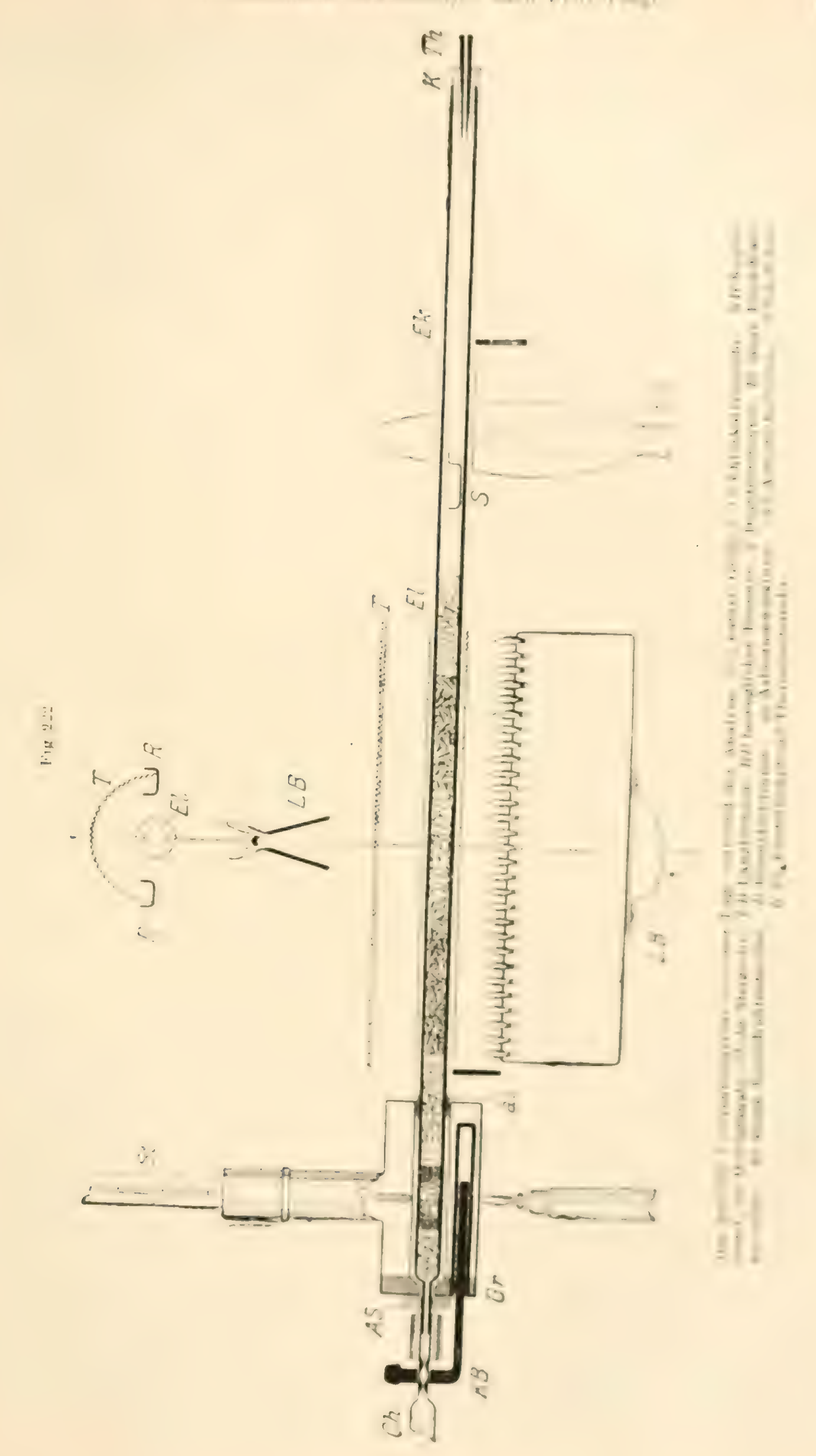
Elemente enthält, anstandslos analysiert werden kann. Die Notwendigkeit dieser Anordnung wurde durch eine große Zahl von Versuchen ermittelt und dabei gefunden, daß in erster Linie zur restlosen Absorption der sauren Oxyde des Stickstoffes, die besonders bei Verbrennung von Nitro- und wahrscheinlich auch von Nitroso- und Azoverbindungen in größerer Menge auftreten, auf das Bleisuperoxyd trotz gewisser unvorteilhafter Eigenschaften nicht verzichtet werden kann; denn erhitztes metallisches Kupfer ist wegen des großen Sauerstoffüberschusses, mit dem bei der Mikroelementaranalyse gearbeitet wird, nicht brauchbar und metallisches Silber ist für diese Zwecke völlig ungeeignet, da bereits im Jahre 1892 von *Emich*[1]) der experimentelle Beweis erbracht wurde, daß erhitztes Silber nicht imstande ist, die höheren Oxyde des Stickstoffes zu zerlegen. Dieses ist dafür wieder das beste Absorptionsmittel für Halogene, die durch das Bleisuperoxyd besonders dann nicht quantitativ zurückgehalten werden, wenn es bereits größere Mengen von Bleinitrat enthält. Die Silberwolle ist im Rohre so verteilt, daß der Teil, der am meisten mit Halogen beladen wird, von Zeit zu Zeit ausgewechselt werden kann, ein anderer Teil aber in einem Temperaturgefälle von ungefähr 600—170° vom Langbrenner bis in die Granate zu liegen kommt. Bleichromat ist als geeignetstes Absorptionsmittel für die Oxyde des Schwefels schon längst bekannt. Der Bremspfropf sichert endlich eine bestimmte Gasstromgeschwindigkeit und dadurch eine genügende Berührungsdauer der zu verbrennenden Dämpfe mit der oxydierenden Schichte.

Um den Teil der Rohrfüllung, in dem sich das Bleisuperoxyd befindet, dauernd auf konstanter Temperatur zu erhalten, bedient man sich der Hohlgranate *Gr* (früher einer massiven Kupfergranate, Fig. 222).

Diese ist im wesentlichen ein hartgelöteter zylindrischer Hohlkörper von 65 *mm* Länge und 30 *mm* äußerem Durchmesser mit einer zentralen zylindrischen Bohrung von 11 *mm* Durchmesser, durch die das Verbrennungsrohr gesteckt werden kann. An der oberen Seite ist ein gläsernes Steigrohr *St* als Luftkühler angebracht, von unten her wird sie mittelst eines Mikrobrenners erhitzt. An der Seite ist ferner eine Bohrung von 3 *mm* Durchmesser angebracht zum Anstecken eines Kupferbügels *KB*, der durch die Granate erhitzt und während der Verbrennung über das Ansatzröhrchen des Chlorkalziumrohres gelegt wird, um das sich dort sonst kondensierende Wasser weiter zu treiben. Weitere Einrichtungen ermöglichen ein Verstellen in der Höhe und in der Horizontalen.

Die geeignetste Flüssigkeit zur Füllung der Hohlgranate ist technisches Cymol, das bei 175° konstant siedet. Das Erhitzen des Bleisuperoxydes auf konstante Temperatur nicht nur während der Verbrennung, sondern auch schon während des Ausglühens des Rohres ist für die Erreichung korrekter Wasserstoffwerte unerläßlich, da das Bleisuperoxyd die unangenehme Eigenschaft hat, mit steigender Temperatur abnehmende Mengen von Wasser zähe festzuhalten. Bei Einhaltung einer konstanten Temperatur ist aber die zurückgehaltene Wassermenge immer konstant. Um auch eine Luftströmung zwischen Hohlgranate und Verbrennungsrohr

[1]) Monatshefte für Chemie, **13**, 79—83 (1892).


Ch
AB
AS
Gr
El
S
Ek
K
Th
LB
R
T

auszuschalten, umwickelt man dieses ungefähr an der Stelle, wo der Bremspfropf angebracht ist, mit einem 10 *mm* breiten Asbestpapierstreifen *as* und steckt es in der Granate fest.

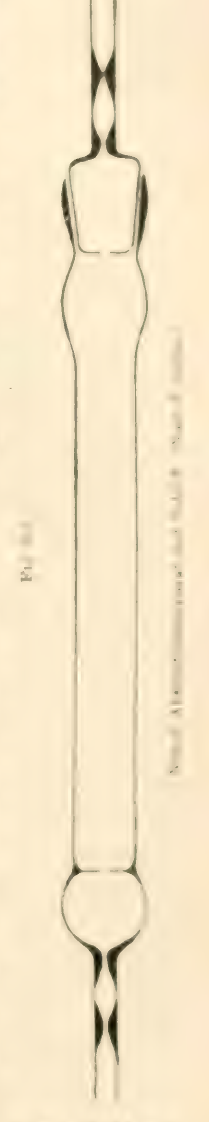
Die Granate wird dann in der Höhe so verstellt, daß das Verbrennungsrohr auf dem rechtwinkeligen Einschnitt an den beiden Stirnseiten des Verbrennungsgestelles gerade aufliegt. Die zwei parallelen seitlichen Verbindungsbleche des auf 4 Füßen ruhenden Verbrennungsgestelles von 250, neuestens 300 *mm* Länge (Fig. 220) sind zu Rinnen *R* umgestaltet, um über dem Gestell ein grobmaschiges, zu einem halben Zylinder zusammengebogenes Eisendrahtnetz *T* (Fig. 222) von 160, bzw. 190 *mm* Länge anzubringen. Dieser sogenannte Drahtnetztunnel *T* bewirkt eine gleichmäßige Erhitzung der oxydierenden Schichte des Rohres. Um diese gegen direkte Erhitzung und Berührung durch die Flammen zu schützen, schiebt man eine engmaschige 160, bzw. 190 *mm* lange Eisendrahtnetzrolle *El* und eine ebensolche *Ek* von 35—40 *mm* Länge über das Rohr. Die außerhalb der Granate befindliche Rohrfüllung wird durch einen 150 *mm*, neuestens 170 *mm* langen Langbrenner *LB*, der sich durch eine annähernd gleiche Flammenhöhe in seiner ganzen Länge und durch eine feine Regulierung auszeichnet, gleichmäßig erhitzt.

Die Apparatur für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung kann auf jedem Arbeitstisch aufgestellt werden, dessen Tischplatte gegen die Hitze am besten durch eine Eternitplatte als Unterlage geschützt wird. Man benütze nicht den allgemeinen Arbeitsraum, sondern besser einen kleinen abgesonderten Raum; ja sogar im Wagenzimmer kann die Aufstellung erfolgen, aber nicht etwa neben der mikrochemischen Wage, sondern nur an der ihr gegenüber liegenden Wand. Unter keinen Umständen darf aber der Verbrennungsraum vom Wagenzimmer weit entfernt sein, da bei einem Temperaturunterschied zwischen den zwei Räumen die Gewichtskonstanz der Absorptionsapparate ungünstig beeinflußt wird.

Die Absorptionsapparate.

Die für die Absorption von Wasser und Kohlendioxyd verwendeten neuen Apparate (Fig. 223) sind so gebaut, daß durch Anbringen von Vorkammern zwischen kapillaren Verjüngungen vor den Absorptionsmitteln eine hohe Gewichtskonstanz bedingt ist; denn dadurch, daß die durch die Verengungen diffundierende feuchte Luft plötzlich in ein weites Strombett tritt, kommt es zu einem abgestuften Diffusionsgefälle. Der röhrenförmige Anteil der Absorptionsapparate hat einen äußeren Durchmesser von 8—10 *mm* bei einer Länge des Füllungsraumes für das Chlorkalziumrohr von 80 *mm*, für das Natronkalkrohr von 120 *mm*. Das eine Ende ist durch eine dünne Glaswand, die mit einer 0·5—1 *mm* weiten Öffnung in der Mitte versehen ist, gegen die Vorkammer abgeschlossen. An diese ist das 20—25 *mm* lange Ansatzröhrchen von 3—3·5 *mm* äußerem Durchmesser angesetzt, das zwei kapillare Verengungen des Lumens von 0·1 bis höchstens 0·2 *mm* Durchmesser aufweist, zwischen denen der Raum weit gelassen wurde, um

dem Gasstrom ein breiteres Strombett zu geben. Nur die kapillaren Verengungen des Ansatzröhrchens des Chlorkalziumrohres auf der Seite, die während der Verbrennung mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres verbunden wird, also auf der nicht mit Hohlstöpsel versehenen Seite, können und sollen etwas weiter sein, etwa 0·2 bis 0·3 *mm*, damit dort sich kondensierendes Wasser nicht eine Gasstrombehinderung hervorruft. Das andere Ende ist durch einen eingeschliffenen, 10—12 *mm* langen Hohlstöpsel verschließbar, dessen Innenraum einerseits durch eine höchstens 0·5 *mm* weite Lücke mit dem Innenraum des Absorptionsapparates in Verbindung steht und der auf der anderen Seite in das Ansatzröhrchen mit zwei ebensolchen kapillaren Verengungen übergeht. Zum luftdichten Einkitten des Hohlstöpsels benützt man *Kronig*schen Glaskitt, den man sich durch Zusammenschmelzen von einem Teil weißen Wachses und 4 Teilen Kolophonium herstellt.



Die Füllung des Chlorkalziumrohres wird in folgender Weise vorgenommen: Um zu verhüten, daß Chlorkalziumstaub in die Vorkammer gelangt, bringt man auf die dünne Zwischenwand Wattebäuschchen in mehreren Lagen, so daß eine 4—5 *mm* dicke Schichte entsteht, auf diese mehrere Körnchen grobes und darauf erst hirsekorngroßes, schaumiges Chlorkalzium bis unter den Schliff des Rohres. Nun stopft man wieder Watte in mehreren Lagen nach und kittet den Hohlstöpsel ein, indem man Schliffstelle und Hohlstöpsel schwach anwärmt, auf diesen einige Tropfen Glaskitt gibt und ihn in das Rohr einschiebt. Der Überschuß von Kitt wird zuerst mechanisch und dann durch sorgfältiges Abwischen mit einem mit Benzol befeuchteten Lappen vollkommen entfernt. Durch den Apparat läßt man nun in der später immer einzuhaltenden Stromrichtung, also vom Ansatzröhrchen ohne Schliff aus, einen Kohlendioxydstrom kurze Zeit durchströmen und unter Kohlendioxyddruck 15 Minuten liegen, worauf man das Kohlendioxyd durch Durchsaugen von Luft verdrängt, wozu man sich am besten der *Mariotte*schen Flasche bedient, da man an ihr gleichzeitig die durchzusaugende Luftmenge von 100 *cm³* am abfließenden Wasser messen kann.

Die Füllung des Chlorkalziumrohres reicht für eine große Zahl von Analysen und ist erst zu erneuern, wenn der Gewichtszuwachs etwa 100 *mg* beträgt. Nur wenn zwischen zwei Analysenserien einige Wochen verstrichen sind, ist es notwendig, gleichzeitig mit der Neufüllung des U-Rohres und des Natronkalkrohres auch das Chlorkalziumrohr frisch zu füllen.

Das Natronkalkrohr wird in ähnlicher Weise zuerst mit Watte, dann mit einer 30 *mm* langen Schichte hirsekorngroßen, schaumigen Chlorkalziums beschickt, auf welches ein Wattebäuschchen gebracht wird. Den noch leeren größeren Rohranteil füllt man mit hirsekorngroßem, ganz schwach befeuchtetem Natronkalk bis unter den Schliff, gibt etwas feuchte Watte oder Glaswolle darauf, kittet den Hohlstöpsel ein und entfernt sorgfältig den Überschuß von Kitt, worauf man nach Anschalten an die *Mariotte*sche Flasche 100 cm^3 Luft durchsaugt. Die schwache Befeuchtung des Natronkalkes vor dem Einfüllen, die am besten in einer großen Abdampfschale mit einem Wasserzerstäubungsapparat vorgenommen wird, ist unbedingt notwendig, da ein vollkommen trockenes Präparat Kohlendioxyd nur unvollkommen absorbiert. Eine Füllung des Rohres reicht für die sichere Absorption von 50 *mg* Kohlendioxyd. Man kann also gewöhnlich vier Analysen nacheinander ausführen. Darnach ist nur die Natronkalkfüllung zu erneuern, während die Chlorkalziumschichte erst nach 6- bis 7maliger Füllung mit Natronkalk wieder gewechselt werden muß.

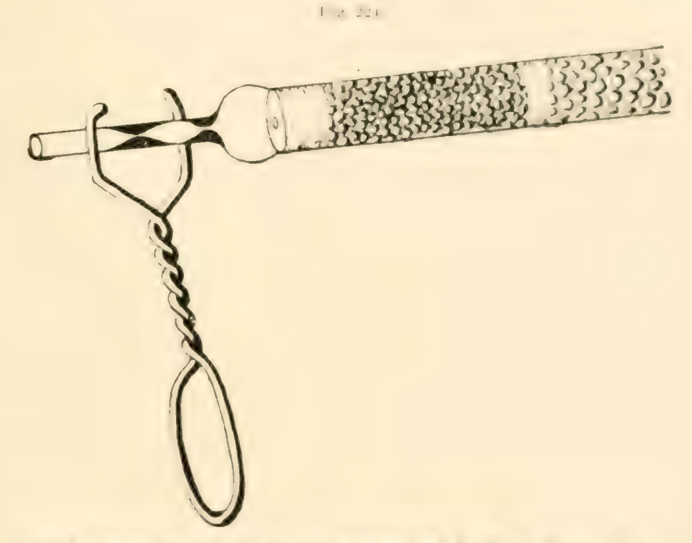
Die gefüllten Absorptionsapparate werden bei Nichtgebrauch mit passenden Schlauchkappen verschlossen auf einen Schreibfederständer, nur auf zwei Punkten aufliegend, neben der Wage aufbewahrt.

Vor Gebrauch werden die Schlauchkappen abgenommen und die Apparate sorgfältig gereinigt und abgewischt. Die Reinigung nimmt man mit einem feuchten Flanellappen, das Trockenabwischen mit zwei Rehlederläppchen vor. Da der Anfänger gerade bei dieser Behandlung der Absorptionsapparate häufig schwere Fehler begeht, so sei mit einigen Worten die Art und Weise des Abwischens geschildert. Nachdem man mit dem nicht zu feuchten, gut ausgedrückten Flanellappen die eine Hälfte des Apparates allseits gereinigt hat, faßt man diesen Teil mit einem Rehlederläppchen und reinigt nun die zweite Hälfte mit dem Flanell. Dann wischt man unter Zuhilfenahme eines zweiten Rehlederläppchens den Apparat, dessen Glasoberfläche jetzt nicht mehr mit den Fingern berührt werden darf, allseits trocken ab, bis man das Gefühl des leichten Darübergleitens hat. Die Bewegung beim Abwischen soll immer von der Mitte aus unter Drehen des Apparates über die Ansatzröhrchen hinweg erfolgen, niemals aber umgekehrt. Besonders die Ansatzröhrchen müssen sorgfältig gereinigt werden, wobei aber darauf zu achten ist, daß nicht etwa Feuchtigkeit in das Innere der Röhrchen gelangt. Vor allem sei hervorgehoben — und dies gilt besonders für die Reinigung der Apparate nach vollendeter Verbrennung —, daß das Abwischen rasch zu geschehen hat und daß man starkes Reiben und Drücken unbedingt vermeiden muß, da dies eine Erwärmung des Apparates mit nachträglichem Ansaugen feuchter Zimmerluft beim Abkühlen zur Folge hat. Bevor man den Apparat auf den Federständer legt, ohne ihn jetzt noch mit den Fingern zu berühren, gewöhne man sich daran, die Ansatzröhrchen mit einem auf einem dünnen Eisendraht fest gedrehten Wattebäuschchen auch innen auszuwischen.

Bis zur Gewichtskonstanz muß jeder Apparat 15 Minuten liegen bleiben. Er zeigt nämlich nach dem Abwischen ein geringeres Gewicht, nimmt in den ersten 5 Minuten gewöhnlich um 0·1 *mg* zu, in den nächsten 5 Minuten nur mehr um einige Hundertstel Milligramm und hat bis zur 15. Minute ein Gewicht erreicht, das sich auch nach weiteren 5 Minuten nicht mehr ändert, wenn alle erforderlichen Bedingungen am Apparat und im Wägeraum erfüllt sind. Da die Apparate nach dem Abwischen, wie schon erwähnt, nicht mehr mit den Fingern angegriffen werden dürfen, benützt man zum Übertragen auf die Wage eine Gabel (Fig. 224) aus Aluminiumdraht.

Zu erwähnen ist ferner, daß das Trockenabwischen der Apparate nicht mit absolut trockenen Rehlederlappchen vorgenommen werden darf,

Fig. 224.



Gabel zum Auflegen der Absorptionsapparate auf die Wage. (Natürl. Größe.)

da dann die Glasoberflächen elektrostatisch geladen werden und die Apparate unmittelbar nach dem Abwischen das höchste Gewicht zeigen und erst nach langer Zeit Gewichtskonstanz erreichen. Man legt daher die Rehlederläppchen für kurze Zeit in die Glasdose, in der man den feuchten Flanellappen aufbewahrt.

Die Absorptionsapparate zeigen, obwohl sie ohne irgendwelchen Verschluß zur Wägung gebracht werden, hohe Gewichtskonstanz, wenn sie richtig behandelt werden und im Wägungsraum keine unnötigen Luftströmungen vorhanden sind, vor allem dort die Temperatur mindestens ebenso hoch ist als im Verbrennungsraum. Sie dürfen nach Erreichen der Gewichtskonstanz abermals abgewischt, nach 15 Minuten Wartezeit keine oder höchstens eine Gewichtszunahme von 0·01 *mg* zeigen. Ist dies nicht der Fall, so wurde entweder das Reinigen und Abwischen nicht korrekt

vorgenommen oder es sind die kapillaren Verjüngungen an den Ansatzröhrchen zu weit oder die Vorkammern im Verhältnis zur Größe des Füllungsraumes zu klein oder es sind Temperaturschwankungen im Wägungsraume eingetreten. Nur an schwülen Sommertagen bei großem Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist trotz aller Vorsichtsmaßregeln eine Gewichtszunahme von 0·03—0·04 *mg* nicht auszuschalten, was zwar beim Chlorkalziumrohr nicht besonders in Betracht kommt und keinen nennenswerten Fehler bedingt, da ja nur ein Neuntel des Gewichtszuwachses der Wasserstoffmenge entspricht, beim Natronkalkrohr aber schon einen Fehler von einigen Zehntel Prozenten ausmacht. Man kann diese Gewichtszunahme des Natronkalkrohres fast vollkommen ausschalten, wenn man nach dem Füllen desselben in die Vorkammer ein Wassertröpfchen durch Ansaugen mit der *Mariotte*schen Flasche einbringt, wobei darauf zu sehen ist, daß das Ansatzröhrchen durch Anwärmen mit einer Flamme vollkommen getrocknet wird. Diese kleine Wassermenge in der Vorkammer genügt, daß in gleichen Zeiten ungefähr ebenso viel Wasser von hier aus abdunstet, als von der anderen Seite Feuchtigkeit aufgenommen wird.

Häufig beobachtet man, daß die Apparate unmittelbar nach dem Auflegen auf die Wage ein etwas höheres Gewicht zeigen als einige Minuten später, weshalb man sie immer erst nach 3—5 Minuten langem Hängen in der geschlossenen Wage endgültig wägt.

Schließlich beachte man auch, daß die zu verbindenden Glasteile, das sind der Schnabel des Verbrennungsrohres und die Ansatzröhrchen an den Absorptionsapparaten, möglichst gleich dimensioniert sind, daß ihr Durchmesser 3—3·5 *mm* betrage und die Durchmesserdifferenz zweier miteinander zu verbindender Glasteile niemals mehr als höchstens 0·5 *mm* betrage; denn eine größere Differenz kann zur Entstehung eines schädlichen Raumes zwischen den Glasteilen und der darüber gezogenen Schlauchverbindung und damit zu Gasverlusten führen.

Die Verbindung der Absorptionsapparate untereinander und mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres erfolgt mittels gut passender, einer Vorbehandlung unterzogener dickwandiger Kautschukschlauchstücke. Kautschuk ist zwar, wie durch zahlreiche Versuche festgestellt wurde, wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften, seiner Durchlässigkeit für Kohlendioxyd und seiner häufig vorkommenden oder während des Gebrauches auftretenden Porosität ein sehr ungeeignetes Material, läßt sich aber leider durch kein anderes ersetzen.

Um diese ungünstigen Eigenschaften wenigstens einigermaßen zu beseitigen oder auf ein Mindestmaß zu beschränken, werden die Verbindungsschläuche einer Vorbehandlung unterzogen. Man nehme die besten Handelssorten eines Druckschlauches von ungefähr 8—10 *mm* äußerem Durchmesser und einem Lumen von 2 *mm*. Die Innenoberfläche muß vollkommen glatt und nahtlos sein. Von dem Schlauch schneidet man für die Verbindung des Schnabels mit dem Chlorkalziumrohr 20 *mm* lange Stücke.

für die Verbindung dieses mit dem Natronkalkrohr 20 mm lange Stücke ab, gibt sie in ein starkwandiges Kölbchen mit geschmolzenem Vaselin und evakuiert dieses mit der Wasserstrahlpumpe auf dem siedenden Wasserbad. Dabei entweicht unter Schäumen die Luft aus den Poren der Schlauchstücke. Damit nun das Vaselin in die Poren und Risse eindringen kann, läßt man wieder Luft in das Kölbchen ein und wiederholt das Evakuieren und Lufteinlassen so lange, bis kaum noch Luftblasen aus den Schlauchstücken entweichen. Diese werden dann aus dem warmem Vaselin herausgenommen, abtropfen gelassen und außen und innen gut abgewischt. Um sie bei späterem Gebrauch vor unnützem und schädlichem Drucken zu schützen und um ihnen eine größere Starrheit zu geben, umwickelt man sie mit einer Papierhülle, die man in der Weise herstellt, daß man einen längeren, etwas breiteren Schreibpapierstreifen als das Schlauchstück auf der einen Seite mit Kleister bestreicht und dann das Schlauchstück an dem einen Ende des Streifens beginnend, einrollt. Dabei soll der Schlauch in 3—4facher Lage umhüllt werden, ohne daß eine Falte oder ein Zwischenraum entsteht. Nach eintägigem Trocknen schneidet man den über das Schlauchstück vorstehenden Papierrand ab. Vor Gebrauch sind die Verbindungsstücke, um sie leicht auf die Ansatzröhrchen schieben zu können, mittels eines auf einem Stahldraht fest aufgewickelten Wattebauschchens, das mit einer Spur Glyzerin befeuchtet wird, innen auszuwischen. Da jeder Glyzerinüberschuß schädlich ist, muß das Schlauchlumen hernach mit einem trockenen, möglichst faserlosen Wattebauschchen gründlich ausgewischt werden.

Die *Mariotte*sche Flasche dient dazu, um die infolge der kapillaren Verjüngungen in den Absorptionsapparaten entstehenden Reibungswiderstände zu überwinden und besonders an der Verbindungsstelle zwischen Schnabel des Verbrennungsrohres und Chlorkalziumrohr annähernd den Druck des Barometerstandes herzustellen, leistet aber, wie später erwähnt werden soll, auch sonst noch gute Dienste.

In der unten seitlich angebrachten Tubulatur der etwa 1 l fassenden Flasche *M F* (Fig. 220) ist mittels eines einfach gebohrten Korkes der rechtwinklig abgebogene kürzere Teil eines 4 *mm* weiten Glasrohres dichtest angebracht, dessen langer Teil mindestens bis zur oberen Mündung der Flasche reichen muß und dessen Ende nach innen schwach abgebogen ist. Zum Einstecken dieses Hebels der *Mariotte*schen Flasche sind Kautschukstopfen nicht geeignet, da sie das Glas federnd festhalten. Die obere Öffnung der Flasche wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, dessen eine Bohrung bei Gebrauch mit einem Glasstab verschlossen ist, während durch die andere Bohrung eine zweimal rechtwinkelig gebogene Glasröhre von mindestens 2 *mm* Lumen bis nahe an den Boden der Flasche gesteckt ist. Das freie Ende dieses Glasrohres ist durch einen Kautschukschlauch mit einem kleinen Chlorkalziumrohr verbunden, welches wieder durch ein Schlauchstück mit dem Ende des Natronkalkrohres in Verbindung steht.

Bevor nun die Ausführung einer Kohlenstoff-Wasserstoffanalyse beschrieben werden kann, müssen mehrere aus einer Unzahl von Versuchen ermittelte Beobachtungen und Bedingungen besprochen werden, die für das tadellose Gelingen als unbedingt notwendig erkannt wurden.

Vor allem ergab sich aus zahlreichen Analysen schwer verbrennlicher Substanzen, daß für die quantitative Überführung derselben in die Endprodukte der Verbrennung eine gewisse minimale Berührungsdauer der entstehenden Verbrennungsprodukte mit der glühenden Rohrfüllung erforderlich ist, daß also die Gasstromgeschwindigkeit im Verbrennungsrohr einen gewissen maximalen Wert nicht überschreiten darf. Diese Gasstromgeschwindigkeit wurde mit 3—4 cm^3 in der Minute ermittelt, d. h. beim Durchströmen von 3—4 cm^3 Gas in der Minute, gemessen am abtropfendem Wasser der *Mariotte*schen Flasche, vollzieht sich die Verbrennung sicher und vollständig. Diese Stromgeschwindigkeit läßt sich durch Höher- oder Tieferstellen des Druckreglers leicht einstellen und ist jederzeit bequem nachzuprüfen, wenn man ein für allemal den Blasenzähler am U-Rohr geeicht hat, d. h. wenn man das Gasvolumen, das in einer Minute den Querschnitt des Systems durchströmt, und die dieser Gasgeschwindigkeit gleichzeitig entsprechende Blasenfrequenz bestimmt hat. Die Eichung wird am einfachsten nach Verbindung der *Mariotte*schen Flasche mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres durch Messen der in einem bestimmten Zeitraum (2 oder 5 Minuten) abfließenden Wassermenge bestimmt. Während dieser Zeit zählt man die Anzahl Blasen, die durch den Blasenzähler treten. Ergibt die Messung der Wassermenge, daß z. B. in der Minute 4 cm^3 Gas durchgeströmt sind, und die gleichzeitige Zählung der Blasenanzahl in 10 Sekunden die Zahl 16, dann kann man jede beliebige Gasgeschwindigkeit durch die Zählung der Blasen in 10 Sekunden bestimmen: denn bei einer Blasenanzahl von 12 Blasen in 10 Sekunden weiß man sofort, daß die Gasgeschwindigkeit 3 cm^3 in der Minute beträgt, und bei einer Blasenanzahl von 20 Blasen in 10 Sekunden hat man eine Stromgeschwindigkeit von 5 cm^3 in der Minute.

Ferner wurde gefunden, daß die Eigenschaft des Kautschuks, Kohlendioxyd aufzunehmen und in der Richtung nach der niedrigeren Konzentration hin abzugeben, durch die Imprägnation mit Vaselin nur verringert, nicht aber vollkommen beseitigt wird. Um daher einerseits Kohlendioxydverluste, die dann eintreten können, wenn im Innern der Absorptionsapparate ein höherer Druck herrscht, als dem Atmosphärendruck entspricht, zu vermeiden, andrerseits fälschliche Gewichtszunahmen möglichst auszuschalten, die dann auftreten können, wenn die Verbindungsschläuche porös sind oder nach öfterem Gebrauch manchmal plötzlich und unbemerkt kleine Risse bekommen und undicht werden, bedient man sich der *Mariotte*schen Flasche. Sie ermöglicht es, nicht nur annähernd den Atmosphärendruck innerhalb der Absorptionsapparate herzustellen, was besonders für die Verbindungsstelle zwischen Schnabel des Verbrennungsrohres und Chlorkalziumrohr von Wichtigkeit ist — diese Stelle ist nämlich im ganzen System am meisten gefährdet, da dort das Schlauchstück infolge der Erwärmung größeren Schädigungen ausgesetzt ist und am leichtesten Undichtigkeiten auftreten —, sondern auch bei nicht ganz exakter Dichte der Verbin-

dungen zwischen den Absorptionsapparaten und dem Verbrennungsrohr die Verbrennungsprodukte ohne Verluste und ohne fälschlichen Gewichtszuwachs zu gewinnen.

Mittels der *Mariotte*schen Flasche können wir aber auch die nach erfolgter Verbrennung der Substanz durchgeleitete Luftmenge an dem abtropfenden Wasser messen und besonders bei sehr wasserstoffreichen Verbindungen das Wasser restlos in das Chlorkalziumrohr hineinbringen, was ohne Anschalten der *Mariotte*schen Flasche nur sehr schwer oder gar nicht gelingt.

Die *Mariotte*sche Flasche findet ferner bei der Eichung des Blasenzählers Verwendung und wird benützt, um durch frisch gefüllte Absorptionsapparate einen Luftstrom durchzusaugen.

Für die richtige Handhabung der *Mariotte*schen Flasche zur Herstellung der erforderlichen Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse ist die genaue Einhaltung folgender drei Regeln erforderlich:

„1. Durch Verbindung des Schnabels des Verbrennungsrohres mit der *Mariotte*schen Flasche ermittelt man jene Blasenfrequenz, bei der 3—4 *cm*³ Gas den Querschnitt des Rohres in der Minute durchströmen, gemessen im Meßzylinder am abfließenden Wasser. Diese Stromgeschwindigkeit ist durch unendlich viele Stellungen des Druckreglers bei entsprechender Neigung des Hebels an der *Mariotte*schen Flasche zu erzielen.

2. Nach Lösen der Verbindung mit der *Mariotte*schen Flasche stellt man den Druckregler so ein, daß man die unter 1. ermittelte Blasenfrequenz dadurch wieder erzielt. Dieser Bedingung entspricht nur eine einzige Stellung des Druckreglers, die für dieses Rohr von nun ab beibehalten bleiben muß.

3. Wenn nun die Absorptionsapparate ohne die *Mariotte*sche Flasche bei Beginn der Verbrennung angefügt werden, so tritt eine Verlangsamung der Blasenfrequenz ein. Durch Verbindung der *Mariotte*schen Flasche mit den Absorptionsapparaten und Handhabung ihres „Hebels“ überwindet man die Reibungswiderstände in den Absorptionsapparaten in dem Maße, daß wieder dieselbe Blasenfrequenz zustande kommt, wie sie in 1 und 2 ohne Absorptionsapparate festgestellt wurde. Ferner soll bemerkt werden, daß ein um etwa 5—10 *mm* stärkeres Saugen mit der *Mariotte*schen Flasche weniger nachteilig ist als das Zustandekommen eines positiven Innendruckes in den Absorptionsapparaten, was immer zu Kohlenstoff-Wasserstoffverlusten führt, während ein etwas stärkeres Saugen bei tadellosen Kautschukverbindungen eher noch korrekte Werte liefert, weil der imprägnierte Schlauch fast nichts abzugeben vermag. Mit schadhaft gewordenen Kautschukverbindungen — und dies betrifft namentlich das Stück zwischen Schnabel und Chlorkalziumrohr — erhält man aber bei noch stärkerem Saugen mit der *Mariotte*schen Flasche unbedingt zu hohe Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff.“

Hat man Verbindungsschläuche von ganz hervorragender Qualität zur Verfügung, die sorgfältig imprägniert worden waren, so kann man

wohl auch auf die *Mariotte*sche Flasche ganz verzichten und trotzdem befriedigende Analysenresultate erhalten. In diesem Falle schaltet man an das Natronkalkrohr, um es gegen feuchte Luft zu schützen, das kleine rechtwinkelig gebogene Chlorkalziumrohr an, das auch bei Anwendung der *Mariotte*schen Flasche dazwischengeschaltet wird. Seine Ansatzröhrchen dürfen zur Vermeidung von Stromhindernissen keine kapillaren Verengungen besitzen, weil dadurch unnötigerweise eine Druckerhöhung im Innern erzeugt würde.

Wenn man die Apparatur für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung neu zusammengestellt oder ein Rohr frisch gefüllt oder auch längere Zeit nicht analysiert hat, ist die Anstellung blinder Versuche unerläßlich, um sich von dem tadellosen Zustand der Apparatenanordnung zu überzeugen.

Man geht dabei wie bei einer Verbrennung vor, nur daß man kein Schiffchen einführt und auf den Gebrauch der *Mariotte*schen Flasche verzichten kann. Da die Anwendung einwandfreier Gase und gealteter Schläuche für die rückwärtigen Verbindungen vorausgesetzt wird, so führt man jetzt blinde Versuche nur deshalb aus, um zu beurteilen, ob ein frisch gefülltes Rohr oder ein schon lange nicht gebrauchtes Verbrennungsrohr genügend lang ausgeglüht ist. Namentlich frisch gefüllte Röhren sind oft noch nach mehrtägigem Ausglühen die Ursache der Gewichtszunahmen sowohl des Chlorkalzium- als auch des Natronkalkrohres, was wohl hauptsächlich auf das Bleisuperoxyd zurückzuführen ist, welches außer Wasser auch die letzten Reste von Salpetersäure, die bei seiner Reinigung verwendet wird, zähe zurückhält.

Außer den Gasen oder ihren Zuleitungswegen oder der Rohrfüllung können auch noch andere Einflüsse Gewichtszunahmen im blinden Versuch bewirken. Neben den groben Fehlern, die entstehen, wenn man Verbindungsschlauchstücke zu stark glyzeriniert oder die Absorptionsapparate nach Beendigung des Versuches vorschriftswidrig abwischt, sind es insbesonders zwei Umstände, die wohl zu beachten sind: 1. eine wesentlich tiefere Temperatur des Wägungsraumes gegenüber dem Verbrennungsraum, wodurch es während der Auskühlungszeit der Absorptionsapparate zum Ansaugen feuchter Zimmerluft in die Apparate kommen muß. Um diesen Fehler auszuschalten, muß die Temperatur des Wägungsraumes ebenso hoch, wenn nicht höher sein als die des Verbrennungsraumes, falls man es nicht vorzieht, Wägungen und Verbrennungen in einem Raume vorzunehmen. Auch Temperaturschwankungen während des Analysierens und unnötige Luftströmungen sind zu vermeiden. 2. — und dieser Umstand wird bei Einrichtung der mikroanalytischen Methoden am leichtesten übersehen — unvorschriftsmäßig gebaute Absorptionsapparate, d. h. solche, bei denen die kapillaren Verengungen der Ansatzröhrchen nicht eng genug sind, um auch bei den erforderlichen Hantierungen mit ihnen fehlerhafte Gewichtszuwächse zu verhindern. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß ein verschiedener Trockenheitsgrad des Chlorkalziums im U-Rohr und in den

Absorptionsapparaten auch Fehler bedingen kann. Dagegen sichert man sich dadurch, daß man für die Füllung aller Apparate ein und dasselbe hirsekorngroße Chlorkalzium aus einer mit vaseliniertem Stöpsel versehenen Vorratsflasche benützt und auch nicht die Mühe scheut, nach jeder mehrwöchigen Arbeitsunterbrechung sowohl das U-Rohr mit dem Blasenzähler als auch die Absorptionsapparate frisch zu füllen.

Die Vorbereitung der Substanzen für die Analyse.

A. Feste Körper.

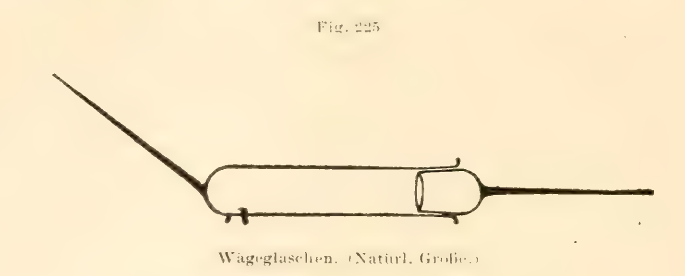
Ist die zur Analyse kommende Substanz nicht hygroskopisch, so wird sie in einem offenen Platinschiffchen, wie solche in der vorgeschriebenen Form von der Platinschmelze Heraeus in den Handel gebracht werden, ohneweiters mit einer Genauigkeit von drei Dezimalen in einer Menge von 3—5 *mg* eingewogen. Vor jeder Verbrennung wird das Schiffchen in verdünnter Salpetersäure ausgekocht, auf einem Platindrahthaken hängend in der rauschenden Bunsenflamme ausgeglüht und dann auf einen kreisrunden Kupferblock von 40 *mm* Durchmesser mit schwach konkaver Oberfläche gelegt, wo es in der kürzesten Zeit auskühlt. Solche Kupferblöcke montiert man am besten mittels entsprechend gestalteter Drahtbügel in kleinen Handexsikkatoren, in denen die Schiffchen mit und ohne Substanz gut geschützt aufbewahrt und übertragen werden können. Das so gereinigte Schiffchen bringt man mittels einer Platinspitzen- oder Elfenbeinpinzette auf die linke Wageschale, entfernt den Kupferblock aus dem Wagengehäuse und wägt nach kurzer Wartezeit mit einer Genauigkeit von 0·001 *mg*. Darnach überträgt man das leere Schiffchen auf ein reines Blatt Papier und füllt mit Hilfe einer Federmesserspitze die nötige Substanzmenge ein. Bevor man nun das Schiffchen wieder auf die Wageschale bringt, pinselt man es am Boden und an den Seiten der Länge nach mit einem trockenen, durch Klopfen sorgfältig entstaubten Marderhaarpinsel ab, um etwa außen anhaftende Substanzteilchen zu entfernen. Nachdem man die Wägung des gefüllten Schiffchens wieder mit derselben Genauigkeit und größter Sorgfalt vorgenommen hat, stellt man den Kupferblock neben die Wageschale, überträgt das Schiffchen vorsichtig auf den Kupferblock und beide in den Handexsikkator.

Ist die zu analysierende Substanz hygroskopisch, so bedient man sich zur Einwage eines Wägegläschens (Fig. 225). An demselben sind die Griffe sehr dünn, um die Erwärmung beim Angreifen an diesen Stellen auf ein Mindestmaß zu beschränken. Das Wägegläschen wird immer im Wagengehäuse aufbewahrt und soll weder im Exsikkator noch bei hoher Temperatur getrocknet werden.

Falls die hygroskopische Substanz nur im Vakuum über Chlorkalzium oder Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet werden darf, wägt man das Wägegläschen mit dem Schiffchen genau, bestimmt dann den Nullpunkt der Wage und wägt nun die noch

nicht oder nur vorgetrocknete Substanz ein. Hierauf stellt man das Schiffchen ohne Wägegläschen auf einen Kupferblock und bringt es in den Exsikkator. Diese kleine Substanzmenge ist in verhältnismäßig kurzer Zeit auf Gewichtskonstanz getrocknet. Die neuerliche Wasseranziehung beim Herausnehmen aus dem Exsikkator kann durch rasches Einführen und

Fig. 225.

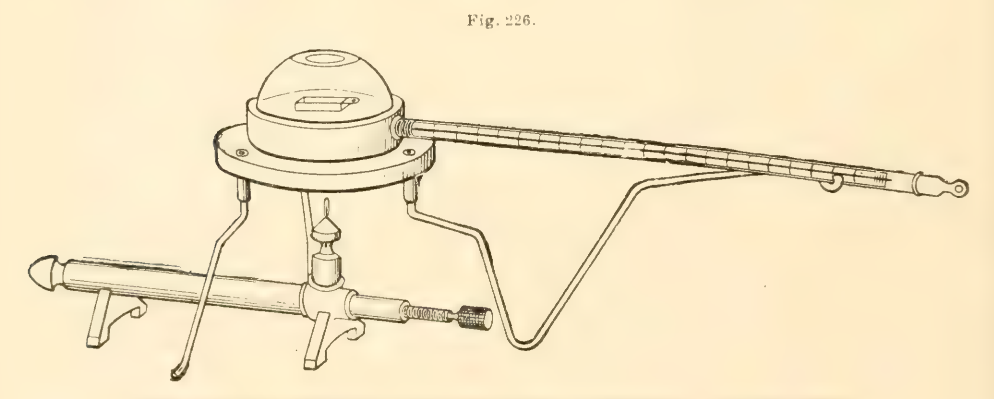


Wägegläschen. (Natürl. Größe.)

Verschließen in das zuvor schon bereit gestellte Wägegläschen ganz vermieden werden. Bei dieser Wägung ist auf eine allenfalls in der Zwischenzeit eingetretene Nullpunktsverschiebnng zu achten.

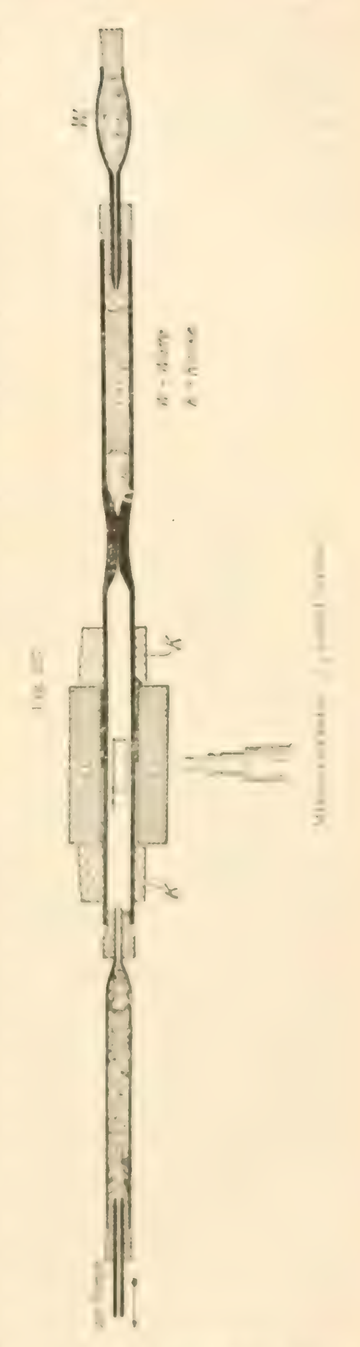
Soll bei hoher Temperatur unter Atmosphärendruck getrocknet werden, so benutzt man dazu den Trockenblock (Fig. 226)

Fig. 226.



Trockenblock mit Mikrobrenner und Thermometer in Verwendung. (1/2 natürl. Größe.)

Es ist dies ein Kupferblock von etwas größerer Dimension als der früher erwähnte Wägeblock mit konkaver Oberfläche und einer seitlichen Bohrung zum Einstecken eines Thermometers. Der Block liegt auf einem Eternitring auf, wird durch drei Füße 5 *cm* über der Tischplatte gehalten und wird durch einen Mikrobrenner, seiner eigentümlichen Gestalt wegen auch Dackelbrenner genannt, von unten erhitzt. Durch eine feine Einstellschraube am Dackelbrenner läßt sich die Temperatur sehr genau regulieren. Bis auf 150° sind die Temperaturangaben für die im Platinschiffchen mitten auf der konkaven Oberfläche befindliche Substanz hin-



reichend genau. Bei höheren Temperaturen wird die zu trocknende Substanz nicht mehr auf die vom Thermometer angezeigte Temperatur erhitzt. Dieser Trockenblock leistet auch bei präparativen Arbeiten sehr gute Dienste, um kleine Substanzmengen rasch zu trocknen.

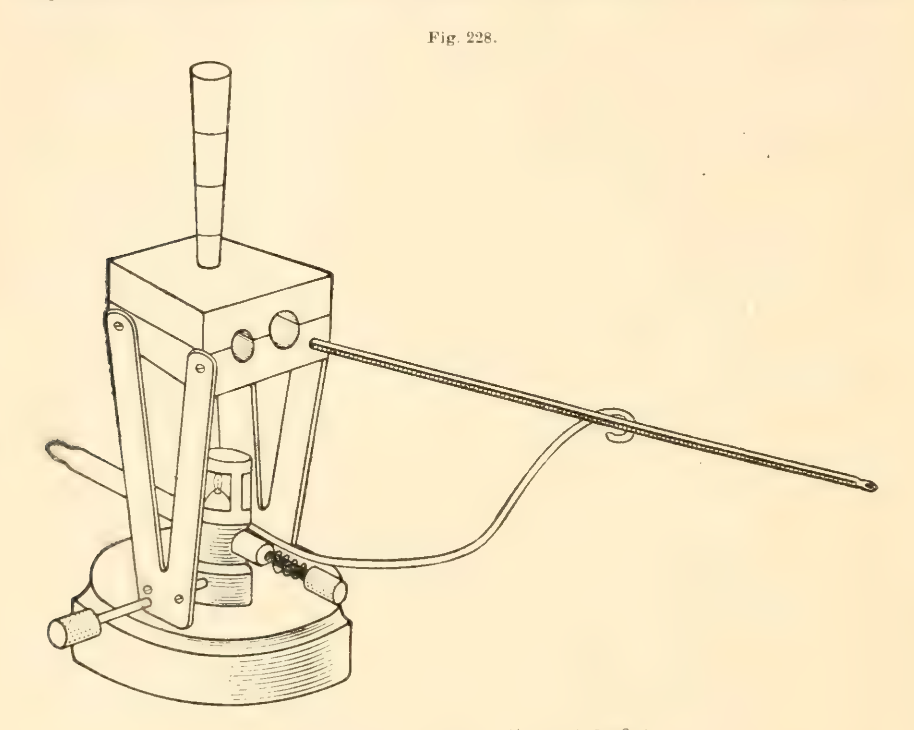
Zum Trocknen von Substanzen bei hoher Temperatur im Vakuum bedient man sich des Mikroexsikkators (Fig. 227). Er besteht aus einer 240 *mm* langen Röhre von 10 *mm* äußerem Durchmesser, deren Lumen in der Mitte auf einer Strecke von 20—30 *mm* zu einer feinen Kapillare verengt ist. Von der einen Seite stopft man auf die Verengung in mehreren Lagen Watte und füllt darauf gekörntes Chlorkalzium in einer Länge von 50 *mm*, auf welches man wieder Watte gibt. Die Mündung verschließt man mit einem gut passenden durchbohrten Kautschukstopfen oder einem Schlauchstück, durch das eine haarfeine Thermometerkapillare gesteckt ist. An diese ist eine olivenförmige Auftreibung angesetzt, die mit Watte vollgestopft wird, um die Kapillare gegen Staub zu schützen. Die andere Hälfte der Röhre dient zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu trocknenden Substanz. Die Mündung wird ebenfalls durch ein passendes Kautschukschlauchstück verschlossen, durch welches ein kleineres mit Chlorkalzium gefülltes Rohr gesteckt ist. An das andere Ansatzröhrchen desselben wird die Wasserstrahlpumpe angeschaltet. Um den röhrenförmigen Mikroexsikkator bequem auf den Tisch legen zu können, ohne daß er rollt, versieht man den Röhrenanteil, in welchem die zu trocknende Substanz eingebracht wird, mit zwei gut passenden Korken *K*, an denen ebene Flächen angefeilt sind.

Zum Erhitzen des Mikroexsikkators benützt man den sogenannten Regenerierungsblock (Fig. 228), der im Kapitel „Halogenbestimmung" näher beschrieben ist. Der Röhrenanteil mit dem Schiffchen und der Substanz wird in den weiten Kanal des Blockes gelegt und ein Rollen der Röhre durch Anpressen der beiden Korke an die Wand des Kupferblockes

vermieden. Nach Anschalten der Pumpe sinkt der Druck im Exsikkator auf das durch diese Pumpe überhaupt erzielbare Minimum, wenn die angebrachten Kapillaren, die aber immerhin eine beständige Luftbewegung im Vakuumraum zulassen, fein genug sind. Die Temperatur läßt sich durch das im Regenerierungsblock steckende Thermometer genau bestimmen und durch die Einstellschraube am Mikrobrenner regulieren.

Bei Beendigung des Trocknens nimmt man den Exsikkator aus dem Kupferblock, stellt die Pumpe ab, wartet einige Minuten, bis Druckausgleich

Fig. 228.



Sog. Regenerierungsblock. ($^1/_2$ natürl. Größe.)

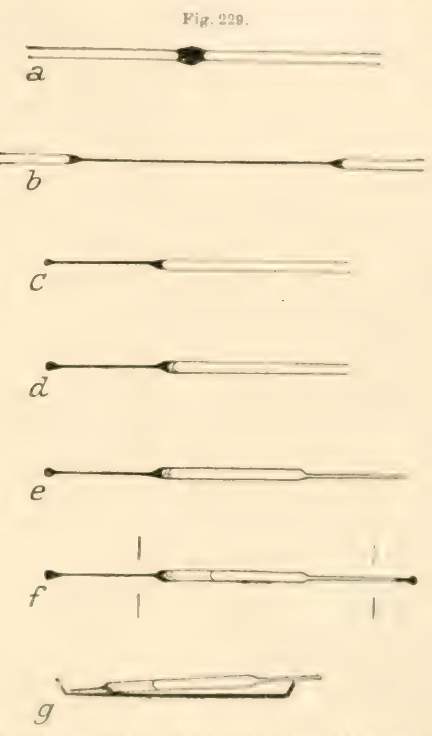
eingetreten ist, und bringt ihn noch warm an die Wage, wo erst das Chlorkalziumrohr abgenommen, das Schiffchen mit einem Platindrahthaken herausgezogen und rasch mittels einer Platinspitzenpinzette in das bereitgestellte Wägegläschen gebracht wird. Nach einigen Minuten Wartezeit kann die endgültige Wägung vorgenommen werden, wobei wieder eine allenfalls eingetretene Nullpunktsverschiebung zwischen erster und zweiter Wägung zu berücksichtigen ist.

B. Flüssigkeiten.

Zum Einwägen von Flüssigkeiten benützt man ungefähr 1 *mm* weite Kapillaren (Fig. 229). Man stellt sich dieselben in entsprechender Form her, indem man eine 80—100 *mm* lange Kapillare an den beiden Enden

faßt und ihre Mitte über einer kleinen, fast leuchtenden Bunsenflamme zu einem Tropfen zusammenschmilzt, den man außerhalb der Flamme zu einem 25 *mm* langen massiven Stab auszieht und dann in der Mitte durchschmilzt. Dadurch erhält man zwei gleiche, mit einem massiven Handgriff versehene, einseitig offene Kapillaren. Das Ende des Handgriffes schmilzt man zu einem kleinen Kügelchen zusammen. Auf den Grund der Kapillare bringt man ein Kriställchen Kaliumchlorat und befestigt es dort durch vorsichtiges Anschmelzen. 8—10 *mm* vom Grund entfernt erweicht man das Glas und zieht es außerhalb der Flamme rasch zu einer haarfeinen, 15 bis 20 *mm* langen Kapillare aus, deren Ende man durch Abbrechen der Spitze öffnet. Bevor man die so hergestellte Kapillare zur Wägung bringt, überzeugt man sich von dem Vorhandensein eines Lumens der Haarkapillare mittels der Lupe. Nachdem man die leere Kapillare mit einer Genauigkeit von drei Dezimalen gewogen hat, treibt man durch vorsichtiges Erwärmen die Luft aus und taucht die Spitze in die zu analysierende Flüssigkeit, die beim Abkühlen der Kapillare darin aufsteigt. Die eingesaugte Flüssigkeit bringt man durch Schleudern und Klopfen, indem man am Griffe hält, oder falls es bei zähflüssigen Substanzen dadurch nicht gelingt, sehr rasch und bequem in der Weise auf den Grund der Kapillare, daß man sie in einer kleinen Eprouvette an der Handzentrifuge schleudert. Die dabei außen und innen an der Haarkapillare haften gebliebenen Flüssigkeitsteilchen müssen durch Abwischen und mehrmaliges rasches Durchziehen dieses Teiles durch die Flamme sorgfältig entfernt werden, weil sonst beim Öffnen Verluste eintreten können. Die Spitze schmilzt man zu und bringt nun die Kapillare wieder zur Wägung. Die Differenz beider Wägungen gibt die Menge der eingeschlossenen Flüssigkeit an.

Fig. 229.



Anfertigung der Kapillare [illegible] von Flüssigkeiten. [illegible] KClO$_3$ am Boden angeschm[illegible]

Das Einführen der gefüllten Kapillare in das Verbrennungsrohr erfolgt in der Weise, daß man in die Mündung desselben ein 30—40 *mm*

langes, zu einer Rinne zusammengebogenes, frisch ausgeglühtes Platinblech bringt, auf dieses die Kapillare legt, deren Griff und äußerste Spitze unmittelbar zuvor abgebrochen wurde, und an die entsprechende Stelle des Rohres einschiebt.

In genau derselben Weise werden auch Flüssigkeiten für die Stickstoff-, Halogen- und Schwefelbestimmungen eingewogen, nur daß man bei Halogenbestimmungen statt des Kaliumchlorates Ammoniumnitrat verwendet.

Die Ausführung der Bestimmung.

Um Zeit zu ersparen und am raschesten zum Ziele zu gelangen, beginnt man nach dem Einschalten des Luftstromes mit dem Ausglühen des Rohres, indem man den Langbrenner entzündet, die Hohlgranate mit dem beweglichen Bunsenbrenner bis zum Sieden des Cymols vorerhitzt und den rückwärtigen Teil des Verbrennungsrohres mit dem beweglichen Bunsenbrenner durchglüht. Da immerhin eine halbe Stunde ausgeglüht werden soll, setzt man inzwischen die Absorptionsapparate instand, sei es, daß man den Natronkalk erneuert oder daß man die schon am Vortag gefüllten Apparate nur mehr feucht und dann trocken abzuwischen hat, und legt sie zum Auskühlen auf das Gestell neben der Wage. Dann öffnet man den Schieber der Wage, um den Klimaausgleich herzustellen, kocht und glüht das Schiffchen aus und wägt die Substanz ein.

Nun bringt man das Verbrennungsrohr durch Höherdrehen des Langbrenners zur schwachen Rotglut, schaltet den Sauerstoffstrom ein, bestimmt genau die Blasengeschwindigkeit in 10 Sekunden und stellt den Druckregler so, daß 3—4 cm^3 Gas in der Minute durchströmen.

Unterdessen sind 10—15 Minuten verflossen, so daß man an die Wägung der Absorptionsapparate schreiten kann, die man mittels der Gabel (Fig. 224) auf die Haken der linken Wagschale legt. Dabei ist zu beachten, daß die Apparate, besonders das Natronkalkrohr, 2—4 Minuten in der geschlossenen Wage hängen müssen, bevor sie Gewichtskonstanz zeigen; denn meistens werden sie in dieser Zeit um 0·01—0·02 *mg* leichter. Die Wägung wird niemals genauer als auf 0·01 *mg*, höchstens noch auf 0·005 *mg* vorgenommen, da eine größere Genauigkeit nicht nur überflüssig, sondern auch unmöglich ist. Durch nochmaliges Abwischen läßt sich nämlich das Gewicht nur auf 0·01 *mg* reproduzieren.

Die gewogenen Absorptionsapparate verbindet man mit den Verbindungsschlauchstücken, die man vorher mit einem schwach mit Glyzerin befeuchteten und dann sorgfältig mit einem trockenen, möglichst faserlosen Wattewickel ausgewischt hat, in der Weise, daß sich Glas und Glas berührt und daß die Schliffstellen der Apparate gegeneinander gerichtet sind; denn das Ansatzröhrchen mit dem Schliff des Chlorkalziumrohres darf man nicht mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres verbinden, um nicht Gefahr zu laufen, daß dort der Kitt weich und die Schliffstelle undicht wird. Dann

schließt man das Ende des Ansatzröhrchens des Chlorkalziumrohres durch ein Schlauchverbindungsstück an den Schnabel des Verbrennungsrohres an, stützt die Absorptionsapparate durch zwei kleine Stative, verbindet das Ende des Natronkalkrohres mit der *Mariotte*schen Flasche unter Dazwischenschalten eines kleinen Chlorkalziumrohres und überzeugt sich noch einmal, daß alle Glasteile an den Verbindungsstellen in unmittelbarer Berührung sind.

Nachdem man durch entsprechendes Stellen des Dreiweghahnes den Sauerstoffstrom abgestellt hat, öffnet man das hintere Ende des Verbrennungsrohres, wischt es mit einem reinen Wattebausch rasch aus und führt das Schiffchen mit der Substanz ein, indem man den Kupferblock an die Rohrmündung hebt, das Schiffchen mit der Pinzette erfaßt, in das Rohr bringt und mit einem reinen Glasstab je nach dem Schmelzpunkt und der Flüchtigkeit der Substanz bis knapp an die Silberschichte oder 10 bis 15 *mm* davon entfernt einschiebt. Das Einführen eines Diffusionsstopfens hat sich als überflüssig erwiesen. Das Rohr wird dann sofort verschlossen, indem man zuerst den von der Thermometerkapillare abgezogenen Kautschukstopfen ansteckt und erst jetzt die verjüngte Kapillare durch die Bohrung schiebt. Zur Feststellung grober Undichtigkeiten im System kann man nun eine Prüfung auf Dichte vornehmen, indem man den Hebel der *Mariotte*schen Flasche etwas unter die Horizontale senkt und dabei beobachtet, ob noch Gasblasen durch die Flasche aufsteigen. Wenn dies der Fall ist, beginne man am besten gar nicht mit der Verbrennung, sondern entferne sofort die Substanz aus dem Rohr, um wenigstens diese zu retten und behebe die Undichtigkeit. Feinste Undichtigkeiten der Schlauchverbindungen, die immerhin schon Analysenfehler bedingen können, lassen sich aber durch diese Prüfung nicht ermitteln.

Hat man die Dichtigkeitsprüfung vorgenommen, so muß man zuerst den Hebel der *Mariotte*schen Flasche wieder hoch stellen. Dann stellt man den Dreiweghahn auf Sauerstoff ein, überzeugt sich, daß der schon früher in richtige Stellung gebrachte Druckregler mit Gas vollgefüllt ist, und senkt nun den Hebel der *Mariotte*schen Flasche vorsichtig so weit, daß die Zahl der Blasen in 10 Sekunden wieder dieselbe ist, wie die Blasenfrequenz vor Anschalten der Absorptionsapparate bei gleicher Stellung des Druckreglers, was mit dem Sekundenzeiger einer Taschenuhr zu ermitteln ist. Nachdem man noch über das Natronkalkrohr einen mit kaltem Wasser befeuchteten Flanellappen, über das Ansatzröhrchen des Chlorkalziumrohres am Schnabel den Kupferbügel der Granate gelegt hat, um dort die Kondensation von Wasser zu verhindern, und den Langbrenner soweit aufgedreht hat, daß die Rohrfüllung in deutlicher Rotglut ist, beginnt man mit der Verbrennung der Substanz.

Zu diesem Zwecke schiebt man das kleine Eisendrahtnetzröllchen bis an den Rand des Schiffchens und stellt den voll aufgedrehten beweglichen Bunsenbrenner mit eben entleuchteter Flamme unter die Mitte des Röllchens. Infolge der Erwärmung und Ausdehnung der Gase im Innern

des Rohres tritt anfangs eine Verringerung der Blasengeschwindigkeit ein, die aber nach kurzer Zeit auf das frühere Maß zurückkehrt. Bald beobachtet man ein Schmelzen. Sublimieren oder Verkohlen der Substanz. Man rücke mit dem Brenner und Röllchen erst immer dann weiter, wenn die der früheren Stellung entsprechende Veränderung der Substanz vollständig abgelaufen ist, und hüte sich, zu rasch vorzugehen; denn dabei kommt es plötzlich zur Entwicklung großer Dampfmengen, der Gasstrom im Blasenzähler setzt ganz aus und die Dämpfe können bis zum Kautschukpfropfen zurückgeschlagen werden, wodurch die Analyse unrettbar verloren ist.

Das Weiterrücken mit dem Brenner und Röllchen bedingt fast immer eine Verminderung der Blasengeschwindigkeit. Man muß daher wenigstens bis zum Eintritt der ursprünglichen Blasenfrequenz mit dem Brenner an der erreichten Stellung bleiben und während der Verbrennung überhaupt nur auf das Verhalten der Substanz und auf den Blasenzähler seine ganze Aufmerksamkeit richten. Natürlich hat man auch dafür Sorge zu tragen, daß der Druckregler stets mit Gas vollgefüllt ist und nicht zu oft große Gasblasen unter Glucksen in die Luft entweichen, weil dies Druckschwankungen zur Folge hat.

Bei richtigem Vorgehen benötigt man für die Verbrennung selbst nur 6—8, höchstens 10 Minuten. Wenn man mit dem beweglichen Brenner bis zum Langbrenner vorgerückt ist, schaltet man durch Drehen des Dreiweghahnes um 180° den Luftstrom ein. Indem man schon beim Ausglühen des Rohres den Druckregler für die Luft um 10—15 *mm* tiefer gestellt hat als den für Sauerstoff, um eine größere Stromgeschwindigkeit zu erreichen, und auch die Blasenfrequenz mit der Uhr festgestellt hat, achtet man jetzt darauf, daß derselbe stets mit Luft vollgefüllt bleibt, und senkt allenfalls, um die richtige Blasenfolge herzustellen, auch den Hebel der *Mariotte*schen Flasche ein wenig. Das von nun ab abtropfende Wasser fängt man in einem Meßzylinder auf und leitet solange Luft durch, bis 100 cm^3 abgeflossen sind. Inzwischen glüht man den leeren Rohranteil, etwa 70 *mm* vor dem hinteren Kautschukpfropf beginnend, mit dem beweglichen Brenner nochmals rasch durch und sorgt auch bei wasserstoffreichen Verbindungen dafür, daß das in der Vorkammer des Chlorkalziumrohres sich kondensierende Wasser durch Darüberlegen des heißen Kupferbügels in das Chlorkalzium selbst hineingetrieben wird. Wenn 100 cm^3 Wasser abgeflossen sind, was wieder ungefähr 15 Minuten dauert, ist erfahrungsgemäß das entstandene Kohlendioxyd und Wasser restlos in die Absorptionsapparate übergeführt. Nur bei sehr wasserstoffreichen Verbindungen (über 10% H) empfiehlt es sich, das Chlorkalziumrohr 3—5 Minuten länger angeschaltet zu lassen.

Die Verbrennung wird beendigt, indem man zuerst den Hebel der *Mariotte*schen Flasche hoch stellt, den feuchten Flanellappen und den Kupferbügel von den Absorptionsapparaten entfernt, hierauf die Verbindung zwischen Chlorkalziumröhrchen der *Mariotte*schen Flasche und dem Natron-

kalkrohr und dann erst die Verbindung zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlorkalziumrohr löst. Die noch miteinander verbundenen Absorptionsapparate trägt man zur Wage, wo sie auseinander genommen und vorschriftsmäßig zuerst feucht und dann trocken abgewischt werden. Sie bleiben auf dem Gestell neben der Wage die zur Auskühlung erforderliche Zeit liegen. 10 Minuten nach dem Abwischen kann man bereits das Chlorkalziumrohr in die Wage hängen und nach 2 Minuten Wartezeit wägen. Dann hängt man sofort das Natronkalkrohr in die Wage und wägt erst nach 3—4 Minuten. Während der Auskühlungszeit setzt man das Verbrennungsrohr für die zweite Analyse instand, indem man das Platinschiffchen mit einem an einem Glasstab angeschmolzenen Platindrahthaken herauszieht und allenfalls bei aschenhaltigen Substanzen und gewissen Metallsalzen[1] durch Zurückwägen des Schiffchens gleichzeitig auch die Rückstandsbestimmung ausführt.

Die Zeit während des Luftdurchleitens und des Auskühlens der Absorptionsapparate benützt man auch zum Einwägen der Substanz für eine zweite Analyse; denn dann kann man die nach der ersten Verbrennung gewogenen Apparate sofort für die nächste Bestimmung verwenden, ohne sie neuerdings wägen zu müssen. Bei solcher Zeiteinteilung kann man mit einer Apparatur mehrere Analysen der Reihe nach mit einer mittleren Zeitdauer von je 45—50 Minuten ausführen.

Bei stickstoffhaltigen Verbindungen kommt es in ganz seltenen Fällen bei der Verbrennung zur Abscheidung einer schwer verbrennlichen Kohle, die auch bei starkem Erhitzen des Rohres sich nicht verbrennen läßt. In solchen Fällen entfernt man den Bunsenbrenner für kurze Zeit, läßt die betreffende Rohrstelle auskühlen und erhitzt dann neuerdings, worauf die Verbrennung ohne Schwierigkeiten erfolgt.

Für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung in Salzen der Alkalien und Erdalkalien muß die Substanz im Schiffchen mit Kaliumpyrochromat gemischt und überdeckt werden. Das Kaliumpyrochromat muß selbstverständlich für diesen Zweck durch Umkristallisieren sorgfältig gereinigt, dann bis zum Schmelzen erhitzt und nach dem Abkühlen fein gepulvert werden. Man verwahre es stets im Exsikkator über Schwefelsäure auf. Das Mischen mit der Substanz nimmt man mit einem kurzen mit Öse versehenen Platindraht vor, den man nachher in das Schiffchen legt; die Verbrennung leite man mit größter Vorsicht, damit nicht etwa geschmolzenes Kaliumpyrochromat aus dem Schiffchen verspritzt und das Rohr verunreinigt. Nach der Verbrennung wird das Schiffchen durch Erhitzen mit Kaliumsulfat und konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale gereinigt.

---

[1] Vergl. das Kapitel „Bestimmung von Metallen in Salzen".

Die mikroanalytische Bestimmung des Stickstoffes.

A. Gasvolumetrisch. (Mikro-Dumas.)

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffes in kleinen Mengen organischer Substanzen auf gasvolumetrischem Wege nach dem Prinzipe von *Dumas* gehört wohl zu den einfachsten und genauesten mikroanalytischen Bestimmungen und ihre Ausführung ist vielleicht leichter und erfordert weniger Aufmerksamkeit als die Makroanalyse, wenn einmal die Apparatenanordnung vorschriftsmäßig gemacht ist. Die Resultate sind bei großer Zeitersparnis genauer als die in der Makroanalyse.

Die für die Bestimmung notwendigen Apparate und ihre Aufstellung:

Zur Entwicklung von Kohlendioxyd benützt man einen gewöhnlichen *Kipp*schen Apparat, dessen mittlere Kugel mit kleinen Marmorstücken, die zuvor mit Salzsäure angeätzt und gründlich gewaschen werden, möglichst vollgefüllt sein soll. Als Unterlage für die Marmorstücke verwende man nicht etwa Leder oder ähnliches, sondern nur kurze Glasstäbe, Glasstöpsel oder Glasscherben. Um das Gas vom höchsten Punkt der mittleren Kugel ableiten zu können, bringt man an das durch den Gummistopfen der Tubulatur gesteckte Hahnrohr mittels eines Kautschukschlauchstückes ein hakenförmig nach oben gebogenes Glasrohr *h* an (Fig. 230). Den Gummistopfen und das Schlauchstück imprägniere man mit geschmolzenem Rohvaselin, wie dies für die bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung verwendeten Verbindungsschläuche geschieht. Zur Füllung des *Kipp*schen Apparates verwendet man reine konzentrierte Salzsäure, die mit Wasser im Verhältnis 1 : 1 verdünnt ist. Ein derartig frisch hergerichteter Apparat liefert einige Tage hindurch stets lufthältiges Kohlendioxyd. Die Ursache ist nicht etwa der Marmor, sondern vielmehr die Kautschukverbindungen und die verdünnte Salzsäure, die Luft absorbiert enthält und erst gründlich entlüftet werden muß. Dies erreicht man, indem man von oben durch das Trichterrohr einige haselnußgroße Marmorstücke einwirft, den Glashahn herausnimmt, wodurch die Säure in der mittleren Kugel hoch steigt und stürmisch Kohlendioxyd entwickelt. Nach dem Schließen des Hahnes steigt der größte Teil der Säure in die obere Kugel und wird dort durch das aus den eingeworfenen Marmorstücken sich entwickelnde Kohlendioxyd entlüftet. Dieser Vorgang muß bei frisch gefülltem Apparat während einiger Tage mehrmals täglich wiederholt werden, und auch vor jeder Analyse ist es notwendig, ein Stück Marmor in die obere Kugel zu werfen und die Säure mehrmals hochsteigen zu lassen, bis das Gas für die mikroanalytische Bestimmung brauchbar ist.

Als Verbindung zwischen dem *Kipp*schen Apparat und dem Verbrennungsrohr dient eine zweimal rechtwinkelig gebogene Thermometerkapillare *K*, an die auf der einen Seite ein 10—15 *cm* langes Glasrohr von der gleichen Dimension wie das Hahnrohr des *Kipp*schen Apparates an-

geschmolzen ist. Dieser weite Röhrenanteil wird locker mit Watte gefüllt, um allenfalls mit dem Gasstrom mitgerissene Staub- oder Flüssigkeits-

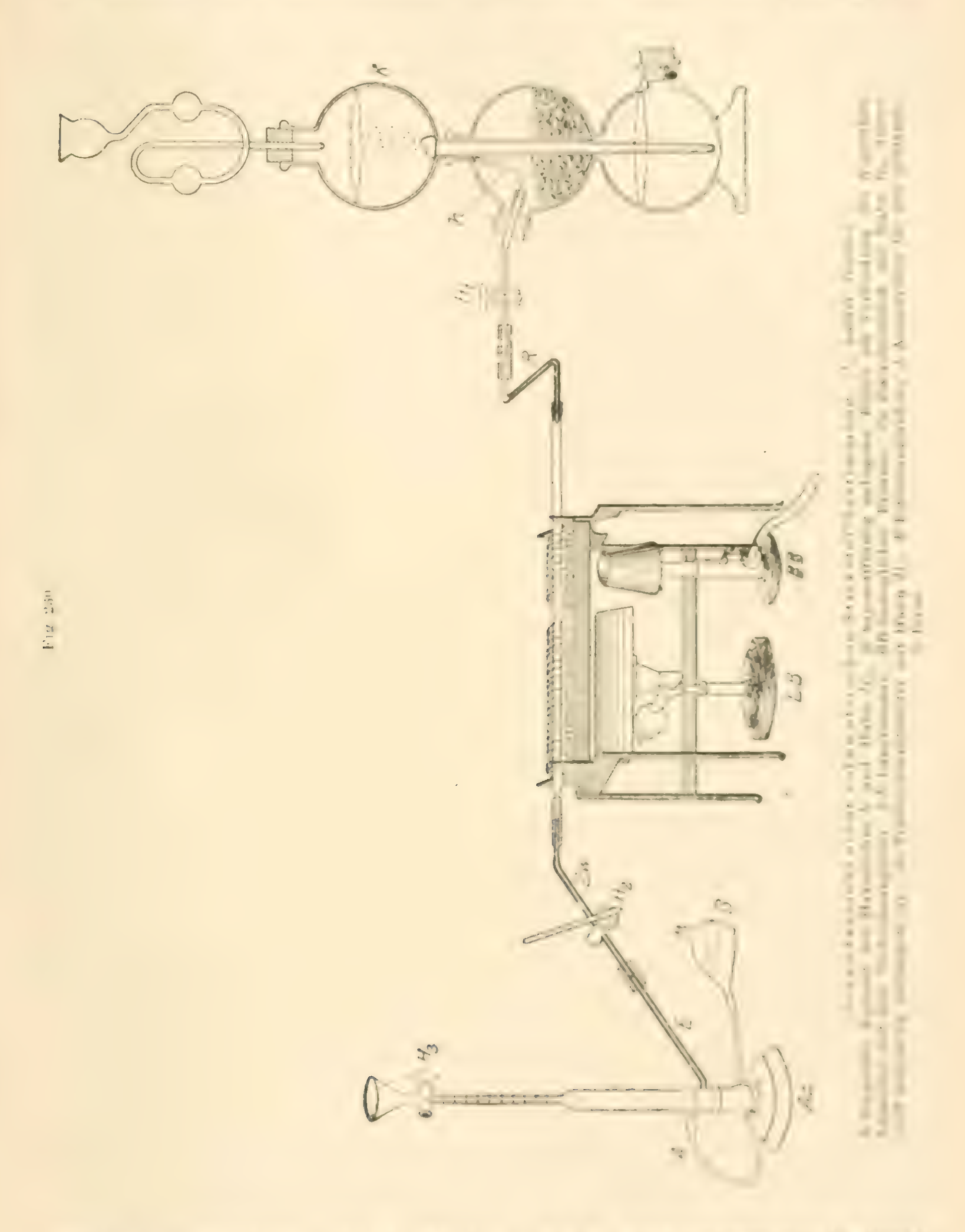


Fig. 250.

teilchen zurückzuhalten. Die Verbindung mit dem Hahnrohr geschieht durch ein gut passendes starkwandiges Kautschukschlauchstück derart, daß sich Glas und Glas berührt. Um Undichtigkeiten durch Verschiebung des

Schlauchstückes an der Verbindungsstelle zu vermeiden, ist diese noch mit einem starken Papierstreifen mehrmals umwickelt und festgebunden. Am anderen Ende des Gaszuleitungsrohres ist durch ein dickwandiges Kautschukschlauchstück eine kurze Thermometerkapillare angeschlossen, die sich etwas konisch verjüngt und die als Verbindung mit dem Verbrennungsrohr dient. Um die entstandene lange Zuleitungsröhre zu stützen und Verbiegungen des Verbrennungsrohres zu vermeiden, bringt man an das Rohr eine $\wedge$-förmige Drahtstütze von ungefähr 21 *cm* Höhe an.

Das Verbrennungsrohr besteht wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung aus einer 400 *mm* langen Jenaer Hartglasröhre mit Schnabel (20 *mm* lang) von 9·5—10·5 *mm* äußerem Durchmesser. Sehr gut haben sich gerade für die Stickstoffbestimmung auch Quarzröhren von den angegebenen Dimensionen bewährt, da sie sich auch bei stärkerem Erhitzen nicht verbiegen, keines Schutzes gegen die Flammen bedürfen und eine unbegrenzte Haltbarkeit haben. Die Füllung erfolgt derart, daß man zuerst bis zum Schnabel ein Bäuschchen gut ausgeglühten Goochtiegelasbest vorschiebt und nur ganz lose stopft, dann in einer Länge von 130 *mm* drahtförmiges Kupferoxyd einfüllt und hierauf wieder einen lose gestopften Asbestpfropfen hinaufbringt. Diese Füllung wird bei späteren Bestimmungen nicht erneuert und ist als bleibende Füllung zu bezeichnen.

Sie wird nun im Sauerstoffstrom ausgeglüht und hierauf von dem letzterwähnten Asbestpfropf an eine 30—40 *mm* lange Strecke im Wasserstoffstrom zu metallischem Kupfer reduziert und darin erkalten gelassen. Hierauf stellt man sogleich die Verbindung mit dem *Kipp*schen Apparat her, glüht das Rohr im reinen Kohlendioxydstrom aus und läßt es von nun an mit dem *Kipp*schen Apparat in Verbindung unter CO_2-Druck stehen. Dadurch ist eine Oxydation der reduzierten Kupferschichte ausgeschlossen und die Kautschukverbindungen sind stets mit Kohlendioxyd gesättigt.

Die Verlegung des metallischen Kupfers an die heißeste Stelle des Rohres mitten zwischen zwei längere Schichten von Kupferoxyd im Gegensatz zur alten *Dumas*schen Rohrfüllung mit endständiger Kupferspirale ist prinzipiell neu und in der Mikroanalyse unbedingt erforderlich, da bei Anwendung einer endständigen Kupferschichte immer zu hohe, oft bis ein Prozent über der Theorie liegende Stickstoffwerte erhalten werden. Dieses Plus ist auf Kohlenoxydgas zu beziehen, das durch die Störung des Gleichgewichtes zwischen Kohlendioxyd einerseits, Kohlenoxyd und Sauerstoff andrerseits in geringer Menge entsteht. Die Bildung von Kohlenoxyd macht sich zwar auch in der Makroanalyse mit der alten Füllung bemerkbar, weshalb die Stickstoffwerte meist um etwa 0·2% zu hoch sind, ist aber doch erst in der Mikroanalyse von solchem Einfluß, daß die prinzipiell falsche alte Füllung durch eine neue ersetzt werden mußte. (Eine ausführliche Erörterung über die

neue Rohrfüllung und die experimentelle Begründung ist in der Originalabhandlung *Pregls* zu finden.)

Der noch leere Rohranteil wird unmittelbar vor jeder Analyse neu gefüllt. Das Rohr ruht auf einem Verbrennungsgestell von denselben Dimensionen, wie es bei der Kohlen-Wasserstoffbestimmung gebraucht wird. Die Verbindung zwischen Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Präzisionsmikroazotometer erfolgt durch ein Glaszwischenstück *Zw* mit gut eingeschliffenem Hahn und zwei Kautschukschlauchstücken, die stets über das Ende des Zwischenstückes gezogen bleiben.

Das Präzisionsmikroazotometer *Az* (Fig. 230) zum Auffangen und Ablesen des Stickstoffes besteht im wesentlichen aus einer engen Glasröhre, die oben einen Hahn H_3 hat, über den eine trichterförmige Erweiterung angebracht ist. Der untere weite Teil bietet einer größeren Menge Lauge Raum und trägt einerseits das Gaszuleitungsrohr *E*, andrerseits ein Rohr *A* für die Anbringung eines Schlauches. Die Meßröhre ist in einem Drittel ihres Umfanges mit einem Milchglasstreifen versehen, der geteilte Raum beträgt gewöhnlich 1·2 – 1·5 *cm*³. Der Nullpunkt der Teilung ist am Hahn gelegen, die Teilung beginnt aber erst bei 0·04 – 0·07 *cm*³ und ist in der Weise vorgenommen, daß der Raum zwischen zwei Teilstrichen ein Hundertstel = 0·01 *cm*³ beträgt. Die Zehntelkubikzentimeter sind durch Zahlen markiert. Bei Anwendung einer Ableselupe, wozu sich besonders die von *Fritz Köhler*-Leipzig konstruierte eignet, kann man ohne Schwierigkeit den zehnten Teil des Raumes zwischen zwei Teilstrichen schätzen, die Ablesung also auf ein Tausendstel = 0·001 *cm*³ vornehmen. Um parallaktische Ablesefehler möglichst zu vermeiden, sind die Teilstriche auf drei Viertel des Meßröhrenumfanges angebracht, während der Milchglasstreifen die Ablesung wesentlich erleichtert. Zum Azotometer gehört ein Holzfuß, in dem es sich befestigen läßt, ferner eine Glasbirne *B*, die so gestaltet ist, daß in ihr die ganze für die Füllung nötige Lauge Platz hat und daß man sie jederzeit auf die Tischplatte legen kann, ohne daß sie umfällt; ferner ein Glaszwischenstück *Zw* mit Hahn H_1, um die Verbindung zwischen Verbrennungsrohr und Azotometer herzustellen. Jedes Azotometer ist auch geeicht und mit Eichschein versehen, aus dem man etwaige, jetzt nur mehr selten vorkommende Teilungsfehler entnehmen kann.

Vor seiner Füllung wird das Azotometer mit Schwefelchromsäure und Wasser gereinigt, trocknen gelassen und dann in den untersten Teil des mit Schlauch und Birne versehenen Apparates von dieser aus mit Quecksilber gefüllt, bis das Niveau in die Mitte zwischen Einleitungsrohr und dem etwas höher angebrachten Ansatzrohr für den Schlauch reicht. Der Hahn des Azotometers darf nur mit etwas Vaselin geschmiert werden, da jedes andere Schmiermittel die Lauge schäumend macht und daher unbrauchbar ist. Zur Füllung verwendet man 50%ige Kalilauge, die unbedingt schaumfrei gemacht werden muß, da es sich einerseits um die Ablesung kleiner Gasvolumina in einer engen

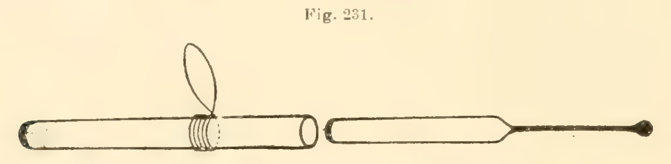
Röhre handelt, andrerseits auch aus den besten Handelssorten bereitete Laugen nicht ohneweiters schaumfrei zu erhalten sind.

Man löst 200 *g* Kaliumhydroxyd in Stangen in 200 cm^3 Wasser, gibt zur noch heißen Lösung 5 *g* fein gepulvertes Bariumhydroxyd und schüttelt kräftig um. Hierauf läßt man die Hauptmenge des Niederschlages sich absetzen und völlig erkalten und filtriert durch einen Trichter über etwas Glaswolle und Seidenasbest, wobei das zuerst Durchfiltrierte mehrmals aufgegossen werden muß, bis man ein ganz klares Filtrat erhält. Das Filtrieren kann rascher durch Absaugen im Goochtiegel erfolgen. Von dieser nun absolut schaumfreien Lauge bringt man soviel in das Azotometer, daß außer diesem noch ungefähr ein Drittel der Birne vollgefüllt ist.

Die Vorbereitung der Substanz und die Ausführung der Bestimmung.

Das Abwägen der Substanz erfolgt in selbst angefertigten Wägeröhrchen, die eine Länge von 30—35 *mm* und einen Durchmesser von

Fig. 231.



Wägeröhrchen mit Glaspfropf und Aluminiumgriff. (Natürl. Größe.)

ungefähr 4 *mm* am offenen und 2—3 *mm* am geschlossenen Ende haben. Hygroskopische Körper wägt man in ebensolchen Röhrchen ein, die durch einen gut passenden Glasstopfen mit dünnem Griff verschließbar sind (Fig. 231). Um das Röhrchen bequem angreifen und auf die Wage legen zu können, ohne es stark zu erwärmen, steckt man es in eine Spirale von Aluminiumdraht, von dem das eine seitlich vorragende Ende zu einer Öse umgebogen ist. Nachdem man einmal das Gewicht des leeren Röhrchens ungefähr bestimmt hat, füllt man es mit der zu analysierenden Substanz, reinigt es außen durch Abpinseln und bestimmt nun das Gewicht des Röhrchens mit der Substanz auf drei Dezimalen genau. Aus dem Wägeröhrchen kann man dann eine entsprechende Menge — die geeignetste Einwage sind 3—4 *mg* — in ein Mischröhrchen bringen, wozu man ein kleines Reagenzglas von etwa 70 *mm* Länge und 10 *mm* Durchmesser wählt, das durch einen gut passenden, möglichst porenlosen Kork zu verschließen ist. Röhrchen und Kork werden zuvor mit feingepulvertem ausgeglühtem Kupferoxyd ausgespült. Das Abfüllen der Substanz in das Mischröhrchen hat, um Verluste zu vermeiden, mit einiger Vorsicht zu erfolgen. Man faßt zu diesem Zwecke das geschlossene Ende des Wägeröhrchens mit einem reinen Gazeläppchen und bringt es in horizontaler Lage über das schief gehaltene Mischröhrchen. Durch Klopfen und Drehen des Wägeröhrchens füllt man die nötige Menge ab, achtet genau darauf,

daß nicht etwa am Rande des Wageröhrchens lose anhaftende Substanzteilchen hängen bleiben, bringt das Wageröhrchen wieder auf die Wage und wägt nach einigen Minuten Wartezeit abermals auf drei Dezimalen genau ab. Die Differenz beider Wägungen ergibt die Menge der eingefüllten Substanz.

Im Mischröhrchen wird die Substanz mit 1—2 cm^3 gut ausgeglühtem fein gepulverten Kupferoxyd bedeckt und nach dem sorgfältigen Verschließen mit dem Kork kräftig geschüttelt. Bevor man nun die mit Kupferoxyd gemischte Substanz in das Verbrennungsrohr einfüllt, bringt man auf die bleibende Füllung desselben aus dem Vorratsgefäß ausgeglühtes drahtförmiges Kupferoxyd in einer Länge von ungefähr 90—100 *mm*, indem man es mit dem offenen Ende des Verbrennungsrohres herausschöpft, aus einem zweiten Vorratsgefäß eine 5 *mm* hohe Schichte fein gepulvertes Kupferoxyd. Die Überführung des Kupferoxydsubstanzgemisches erfolgt mit Hilfe eines Einfülltrichters, den man sich durch Ausziehen eines gewöhnlichen Reagenzglases auf einen Durchmesser von 5 *mm* in der Länge von 60 *mm* hergestellt hat. Das Abnehmen des Korkes vom Mischröhrchen hat unter fortwährendem Klopfen und Drehen zu geschehen, um etwa daran haftende Substanzanteile in das Röhrchen zu bringen. Das Einfüllen in den Trichter soll langsam vorgenommen werden, damit nicht Substanz verstaubt. Zur Entfernung der letzten Reste von Substanz aus dem Mischröhrchen wäscht man dasselbe dreimal mit kleinen Mengen feinpulvrigen Kupferoxydes aus. Nach Entfernung des Fülltrichters bringt man noch eine 30—40 *mm* lange Schichte drahtförmiges Kupferoxyd in das Rohr, versieht es, falls man nicht etwa eine Quarzröhre gewählt hat, mit einer eben leicht darüberschiebbaren Eisendrahtnetzrolle von 150 *mm* und einer eben solchen von 40 *mm* Länge, verschließt das offene Ende mit einem durchbohrten Kautschukpfropf und schiebt dann durch die Bohrung das konisch verjüngte Ende der Zuleitungsröhre des Kohlensäureapparates. Den Schnabel des Verbrennungsrohres verbindet man durch das Hahnzwischenstück *Zw* mittels zweier Kautschukschlauchstücke mit dem Azotometer derart, daß immer Glas an Glas sich berührt. Nun entfernt man die Hahnspindel H_2 aus dem Zwischenstück, öffnet den Hahn H_1 des *Kipp*schen Apparates, den man zuvor schon durch Einwerfen eines Stückes Marmor von oben und durch zweimaliges Hochsteigenlassen der Säure entlüftet hat, läßt ganz kurze Zeit Kohlendioxyd durchströmen und zündet den Langbrenner *LB* unter dem vorderen Teil des Verbrennungsrohres, über dem zur gleichmäßigen Erhitzung ein grobmaschiger Drahtnetztunnel auf dem Verbrennungsgestell ruht, an und erhitzt bis zur deutlichen Rotglut. Dabei soll das Verbrennungsrohr so im Verbrennungsgestell liegen, daß noch 20—30 *mm* der bleibenden Rohrfüllung darüber hinausragen, um an dieser Stelle ein günstiges Temperaturgefälle für die Oxydation des entstandenen Kohlenoxydgases zu erzielen. Sobald dunkle Rotglut erreicht ist, führt man die Hahnspindel in das Zwischenstück ein, läßt einige Blasen in das Azotometer aufsteigen, schließt die Hahnspindel und füllt durch Hochheben der Birne das Azotometer voll

kommen mit Lauge, so daß noch etwas Lauge in die trichterförmige Erweiterung über den Hahn austritt. Die Birne wird auf die Tischplatte gelegt und nun mit der Hahnspindel des Zwischenstückes die Stromgeschwindigkeit so eingestellt, daß in der Sekunde 1—2 Blasen in das Azotometer eintreten. Jetzt hat man an der Größe und Schnelligkeit der aufsteigenden Blasen zu beurteilen, ob alle Luftanteile aus der Apparatur verdrängt sind und ob der *Kipp*sche Apparat genügend entlüftet ist. Bis auf einen minimalen Anteil wird jede Blase schon im unteren Teile des Azotometers verschwinden. Diese kleinsten Gasreste sind erst dann als einwandfreie sogenannte „Mikroblasen" zu bezeichnen, wenn sie außer ihrer Kleinheit bei Betrachtung durch die Lupe auch noch die Eigenschaft zeigen, einander in der engen Meßröhre einzuholen und in Zeilen geordnet langsam emporzuschweben. Falls dies nicht der Fall ist, muß die Säure im Kohlensäureapparat abermals hochsteigen und noch einige Minuten Kohlendioxyd durchstreichen gelassen werden. Hat man einwandfreie Mikroblasen erzielt, dann schließt man den Hahn des *Kipp*schen Apparates, öffnet den Hahn des Zwischenstückes am Azotometer, sieht darauf, daß der Rohranteil über dem Langbrenner genügend glüht, bringt das kurze Drahtnetzröllchen an die Stelle des zuletzt eingefüllten drahtförmigen Kupferoxydes und stellt die eben entleuchtete, voll aufgedrehte Flamme des beweglichen, mit Schornstein versehenen Bunsenbrenners *BB* darunter. Sogleich macht sich die Erhitzung im Aufsteigen von Gasblasen im Azotometer bemerkbar. Steigen keine Blasen mehr auf, so kann man mit dem Bunsenbrenner und Drahtnetzröllchen einige Millimeter weiterrücken. Unterdessen hebt man die Birne nochmals hoch, öffnet den Hahn des Azotometers und läßt die bis jetzt aufgestiegenen Mikroblasen, die auch Trübungen der Lauge mitgerissen haben, nach oben austreten, schließt sofort wieder und senkt die Birne. Nun ist die Verbrennung der Substanz durch Vorrücken mit dem Brenner und Röllchen in der Weise vorzunehmen, daß niemals mehr als 1 Blase in 3 Sekunden im Azotometer aufsteigt. Man rückt immer erst dann vor, wenn die Blasenentwicklung bedeutend langsamer geworden ist; geht man nämlich rascher vor, so läuft man Gefahr, zu hohe Stickstoffwerte zu erhalten, da dann dem Stickstoff Kohlenoxydgas beigemengt sein kann. Hat man schließlich die ganze Rohrfüllung bis zum Langbrenner durchgeglüht und steigen keine Blasen mehr auf, so schließt man den Hahn des Zwischenstückes und öffnet den Hahn des *Kipp*schen Apparates. Nun hat man den Hahn des Zwischenstückes so einzustellen — und zu diesem Zwecke trägt die Hahnspindel einen langen Hebelarm am Griff —, daß niemals mehr als 2 Blasen in drei Sekunden in das Azotometer eintreten können. Gerade dabei macht der Anfänger häufig Fehler, indem ihm zu Beginn der Austreibungsperiode auf einmal eine größere Gasmenge in das Azotometer gelangt. Während der Austreibung des Stickstoffes glüht man mit dem beweglichen Brenner nochmals das Rohr von der Eintrittsstelle des Kohlendioxydstromes bis zum Langbrenner rasch durch.

Sobald nach 4—5 Minuten die aufsteigenden Gasblasen kleiner werden, dreht man die Flamme des Langbrenners etwas kleiner. Schließlich erreichen die Blasen, die immer langsamer emporsteigen, dieselbe Kleinheit wie bei Beginn der Analyse. Man beendet nun die Analyse, indem man den Hahn des Zwischenstückes schließt, die Birne mit der linken Hand ein wenig über die Tischplatte emporhebt, mit der rechten die Verbindung zwischen dem Einleitungsrohr des Azotometers und dem Zwischenstücke löst und das Azotometer an eine Stelle bringt, an der man die hochgehobene Birne so auf eine Tischplatte hinlegen kann, daß das Stickstoffvolumen ungefähr unter Atmosphärendruck steht. An das Azotometer legt man dann ein Thermometer so an, daß die Quecksilberkugel desselben die Meßröhre berührt. Seit Beginn der Verbrennung sind ungefähr 20 bis 25 Minuten verstrichen. Da der Temperaturausgleich sehr bald erreicht ist, kann man schon 10, längstens 15 Minuten nach Beendigung der Verbrennung an die Ablesung schreiten.

Nachdem man die Temperatur auf höchstens 0·5° abgelesen hat, schiebt man die Lupe ungefähr in die Höhe des Laugenmeniskus, erfaßt das Azotometer am Trichter mit der rechten Hand, bringt mit der linken das Niveau der Birne in die Höhe des Meniskus und liest bei vertikal frei hängendem Azotometer auf 0·001 *cm*³ genau ab. Dem Anfänger wird es vielleicht leichter fallen, die Ablesung an dem auf ebener Tischplatte stehenden Azotometer vorzunehmen. Dabei ist der tiefste Punkt des Laugenmeniskus zu beobachten und eine Parallaxe wohl zu vermeiden, ebenso wie ein Erwärmen der Meßröhre durch Angreifen, Anhauchen oder dadurch, daß man sie einer Lichtquelle nähert. Es hat daher die Ablesung rasch zu erfolgen.

Um nun das wahre Stickstoffvolumen zu finden, hat man infolge der raumbeschränkenden Wirkung der 50%igen Kalilauge 2 Volumprozente des abgelesenen Gasvolumens in Abzug zu bringen, was durch besonders darauf gerichtete Versuche ermittelt wurde. Da das wahre Gasvolumen selbstverständlich nur auf Tausendstel Kubikzentimeter angegeben wird, hat man bei der Subtraktion die für das abgekürzte Rechnen geltenden Korrekturregeln zu beachten. Von der Konstanz der Ergebnisse überzeugt man sich durch Ablesen des Gasvolumens einige Stunden nach Vollendung der Analyse bei geänderten Temperatur- und Druckverhältnissen. Die Abweichungen betragen nur einige Hundertstel Prozent.

Bei frisch gefülltem Azotometer mit ganz reinem Quecksilber beobachtet man manchmal anfangs die Erscheinung, daß die Gasblasen an der Grenze zwischen Quecksilber und Lauge hängen bleiben und erst durch Schütteln zum Aufsteigen gebracht werden können. Diese Erscheinung hört nach kurzem Gebrauch auf, sobald die Quecksilberoberfläche nicht mehr ganz rein ist. Man kann sich aber auch sofort dadurch behelfen, daß man etwas Kupferoxydstaub auf die Quecksilberoberfläche bringt.

Bei viel gebrauchten Azotometern kann es vorkommen, daß im obersten Teil der Meßröhre unter dem Hahn eine Spur Kalilauge hängen

bleibt, so daß man sogar ein um 0·02—0·03 cm^3 zu großes Gasvolumen abliest. Durch Hochheben der Birne über das Niveau der Lauge im Trichter und vorsichtiges Öffnen des Azotometers gelingt es, die unter dem Hahn haftende Lauge ohne den geringsten Gasverlust in den Trichter hinaufzudrücken.

Falls man ganz ausnahmsweise eine Substanz hat, die bei der Bestimmung eine fast unverbrennliche stickstoffhaltige Kohle abscheidet, gelingt es bei der Mikroanalyse ganz mühelos, die Verbrennung vollständig zu gestalten und richtige Werte zu erhalten, indem man zur Substanz im Mischröhrchen 2—3 Messerspitzen feinst gepulvertes Kaliumchlorat gibt und dann mit feinem Kupferoxyd wie gewöhnlich mischt und ins Verbrennungsrohr füllt. Der sich aus dem Kaliumchlorat entwickelnde Sauerstoff genügt, um auch die schwer verbrennliche Stickstoffkohle vollständig zu verbrennen. Die Gefahr, daß etwa Sauerstoff ins Azotometer gelangen könnte, ist dadurch völlig ausgeschlossen, daß an der heißesten Stelle der Rohrfüllung eine lange Schichte metallischen Kupfers vorhanden ist.

Für die Bestimmung des Stickstoffes in Flüssigkeiten wägt man sich in genau derselben Weise, wie dies für die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in Flüssigkeiten angegeben wurde, die erforderliche Menge in eine Glaskapillare ein. Nachdem man auf die bleibende Rohrfüllung die entsprechende Schichte drahtförmiges und eine kurze Schichte feines Kupferoxyd gefüllt hat, bringt man die Kapillare, von der man kurz zuvor den Griff und die Spitze abgebrochen hat, in ein frisch oxydiertes Kupferdrahtnetzröllchen von 40 *mm* Länge und 5 *mm* Durchmesser und schiebt dieses mit der Spitze der Kapillare voraus ins Rohr. Darauf füllt man wieder eine kurze Schichte grobes Kupferoxyd und verbrennt wie gewöhnlich.

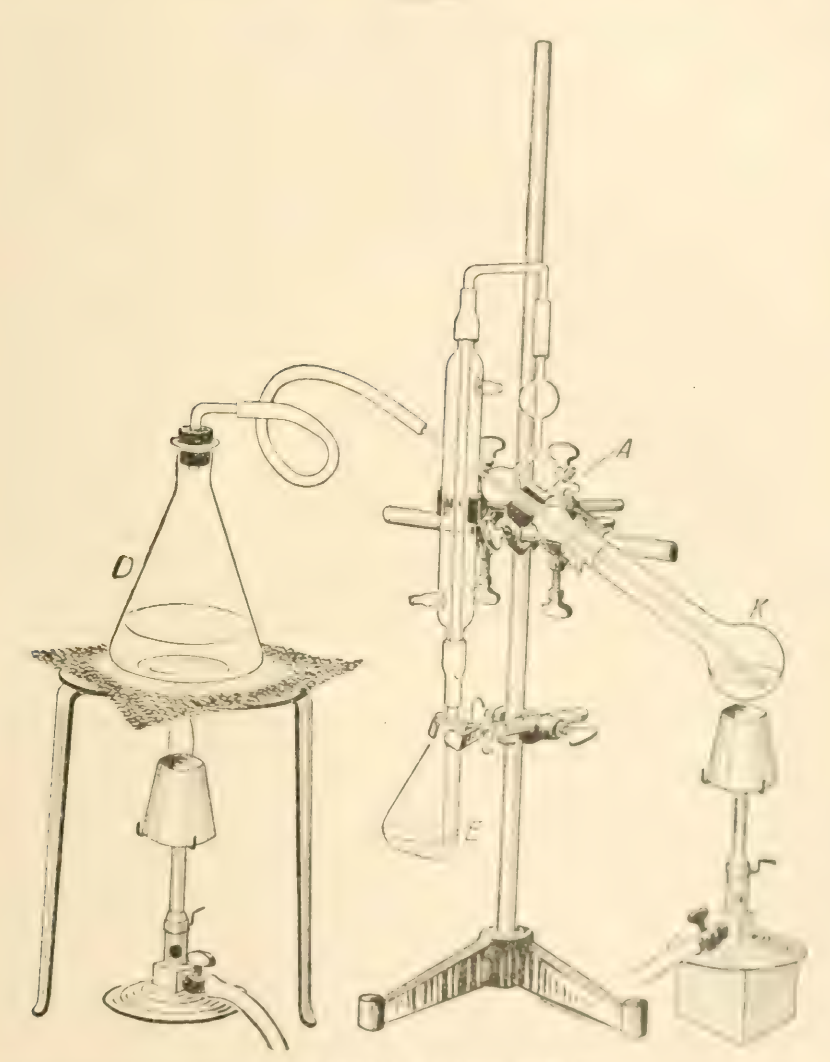
B. Die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl in kleinen Substanzmengen (Mikro-Kjeldahl).

Obwohl der Mikro-Kjeldahl in diesem Handbuch, Bd. V, S. 1344 bis 1348 von *Pregl* bereits ausführlich beschrieben wurde, so muß doch auch wieder jetzt seiner Erwähnung getan werden, da die Form des Destillationsapparates geändert wurde und auch sonst einige Bemerkungen zu machen sind. Indem ausdrücklich auf die frühere Veröffentlichung verwiesen sei, mögen hier nur ganz kurz die für die Bestimmung nötigen Erfordernisse, der neue Destillationsapparat und die Ausführung einer Bestimmung beschrieben werden.

Die aus einem Wägeröhrchen in einer Menge von 3—6 *mg* in ein Hartglasverbrennungskölbchen eingewogene Substanz versetzt man mit etwa 1 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und einer Messerspitze Kaliumsulfat und ebensoviel Kupfersulfat. In dem schräg in einer Klemme eingespannten Kölbchen wird die Schwefelsäure über einer kleinen Flamme so lange in gelindem Sieden erhalten, bis sie vollkommen klar geworden ist, worauf man 1—2 Tropfen Alkohol zusetzt

und wieder bis zur Klärung erhitzt. Nach dem Abkühlen spült man den mit Wasser verdünnten Kolbeninhalt quantitativ in das Destillationskölbchen (Fig. 232). Die Zersetzung der organischen Substanz könnte zwar auch in

Fig. 232



Mikro-Kjeldahl (½ natürl. Größe).
D Dampfentwickler, *K* Destillationskolben, *A* Destillationsaufsatz, *E* Erlenmeyerkölbchen mit der vorgelegten Säure als Vorlage.

diesem Kölbchen vorgenommen werden, seines Schliffes wegen aber ist es geraten, es nicht zu hoch zu erhitzen.

Der Destillationsapparat (Fig. 232) besteht aus dem Destillationskölbchen *k*, das durch einen Schliff mit dem Destillationsaufsatz *A* luft-

dicht verbunden werden kann. Beide Teile werden noch durch zwei Spiralfedern fest gegeneinander gezogen. Die Schliffstellen müssen immer sorgfältig mit Vaselin gedichtet sein, um ein Zusammenwachsen unter dem Einflusse der Lauge hintanzuhalten. Das mit dem Destillationsaufsatz mittels eines kurzen Kautschukschlauchstückes verbundene absteigende Kühlrohr ist von einem kleinen Kühler umgeben, wodurch die Gefahr, daß bei Anwendung einer Jenaer Hartglasröhre etwa Alkali aus dem Glas abgegeben werde, fast ganz ausgeschlossen ist. Der ganze Destillationsapparat kann mittels zweier Klemmen und Muffen an einem Querstab befestigt werden, der wieder durch eine Muffe an einem Stativ in der Höhe verschiebbar angebracht ist. An dem Stativ befestigt man auch durch eine Klemme und Muffe das Hartglaskölbchen *E* für die vorzulegende Säure, in die das Kühlrohr bei der Destillation eintauchen muß. Vor Gebrauch ist der Apparat gründlich auszuwaschen und **auszudämpfen.** Die Titration wird mit $^1/_{70}$-n-Lösungen unter Verwendung von Methylrot (p-Dimethylaminoazobenzolorthokarbonsäure) als Indikator ausgeführt. Zu diesem Zwecke bringt man 71·5 cm^3 mittels dieses Indikators genau gestellter $^1/_{10}$-n-Salzsäure und $^1/_{10}$-n-Natronlauge in Meßkolben von 500 cm^3 Inhalt, versetzt mit 3—4 Tropfen Indikatorlösung, die man durch Auflösen festen Indikators in einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge $^1/_{10}$-n-Natronlauge bereitet hat, und füllt mit möglichst kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser bis zu den Marken auf. Die Lösung soll so viel Indikator enthalten, daß die $^1/_{70}$-n-Salzsäure eine intensiv rosenrote, die $^1/_{70}$-n-Natronlauge eine kanariengelbe Farbe hat.

Zum Titrieren verwendet man enge Quetschhahnbüretten mit Schellbachstreifen von 10 cm^3 Fassungsraum, die in zwanzigstel Kubikzentimeter geteilt sind. An diese werden mittels kurzer Schlauchstücke die aus engen Glasröhrchen gefertigten Ausläufe angebracht, welche auf eine Länge von 5—8 *cm* zu Kapillaren von einem äußeren Durchmesser von 1 *mm* ausgezogen sind. Dadurch können die Lösungen nur tropfenweise aus den Büretten austreten und mit Leichtigkeit auch Flüssigkeitsmengen von nur 0·01 cm^3 entnommen werden. Da 1 cm^3 einer $^1/_{70}$-n-Lösung 0·2 *mg* Stickstoff entspricht, an den Büretten aber 0·01 cm^3 abgelesen werden kann, welche Menge einen eben schon merkbaren Farbenumschlag hervorruft, so beträgt die kleinste durch Titration noch meßbare Stickstoffmenge entsprechend 0·01 cm^3 $^1/_{70}$-n-Lösung 0·002 *mg* Stickstoff.

Nachdem man die zu destillierende Flüssigkeit aus dem Zersetzungskölbchen in das Destillationskölbchen quantitativ übergefüllt hat, verbindet man dieses mit dem Destillationsaufsatz und Kühlrohr, legt je nach Bedarf 3—6 cm^3 $^1/_{70}$-n-Salzsäure vor und läßt das Kühlrohr darin eintauchen.

Mittels eines auf den Verbindungsschlauch zum Dampfentwickler aufgesetzten kleinen Trichters bringt man einen Überschuß von 25—30%iger Natronlauge in das Destillationskölbchen und stellt hierauf sofort die Verbindung mit dem zuvor schon erhitzten Dampfentwickler *D* her, in welchem

das Wasser durch einen Zusatz von etwas Zinkstaub ganz gleichmäßig im Sieden zu erhalten ist. Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß die quantitative Überführung des Ammoniak durch Dampfdestillation oder Durchsaugen eines Luftstromes allein nicht genügt, daß die im Destillationskölbchen befindliche Flüssigkeit vielmehr in lebhaftem Sieden erhalten werden muß, was man durch eine klein gedrehte, unter das Destillationskölbchen gestellte Bunsenflamme erreicht. Nach 10 Minuten Destillationsdauer hebt man den ganzen Destillationsapparat so weit hoch, daß das Kühlrohr nicht mehr in die vorgelegte Säure taucht, und destilliert noch 4—5 Minuten weiter, worauf man durch Abnehmen des Schlauches vom Dampfentwickler die Destillation unterbricht und das Kühlrohr außen abspült. Nun titriert man die nicht verbrauchte Säure im vorgelegten Kölbchen mit $^1/_{70}$-n-Natronlauge bis zum Eintritt bleibender kanariengelber Färbung. Zu beachten ist, daß der Indikator die Erscheinung der Nachrötung zeigt, und wenn auch nicht sehr stark, doch etwas kohlensäureempfindlich ist, weshalb zum Verdünnen und Auswaschen des Zersetzungskölbchens und Abspülen der Kühlröhre möglichst kohlensäurefreies Wasser verwendet werden soll.

Das Gewicht der in der eingewogenen Substanz enthaltenen Stickstoffmenge erhält man in Milligrammen ausgedrückt durch Multiplikation der bei der Destillation verbrauchten mit einer Genauigkeit von 2 Dezimalen angegebenen Menge $^1/_{70}$-n-Sazsäure mit dem Faktor 0·2.

Um für die Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* von flüssigen Stoffwechselprodukten, besonders vom Harn genaueste Volummessungen machen zu können, benützt man die in der früher erwähnten Veröffentlichung abgebildete Präzisionsauswaschpipette.

Bemerkungen zur vereinfachten Mikroelementaranalyse organischer Substanzen von Dr. J. V. Dubsky (Zürich).

Fast gleichzeitig mit *Pregls* Monographie der quantitativen organischen Mikroanalyse erschien im Verlag von Veit & Co., Leipzig (1917), bereits eine vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen von Dr. *Dubsky*. *Dubsky* war von *Pregl* im Jahre 1912 in entgegenkommendster Weise in seine älteren Methoden der Mikroanalyse eingeführt worden. Schon damals hatte *Pregl* beim Mikro-*Dumas* an der heißesten Stelle des Verbrennungsrohres mitten zwischen zwei Schichten von Kupferoxyd eine kleine Kupferdrahtnetzrolle eingeführt, weil sich diese Anordnung schon damals besser bewährte als eine mit endständiger Kupferspirale. Die Menge des reduzierten Kupfers war aber so gering, daß nur dann richtige Werte erhalten werden konnten, wenn die Verbrennung so langsam geleitet wurde, daß in 3 Sekunden je eine Blase im Mikroazotometer aufstieg. Bereits Ende 1912 konnte *Pregl* durch Verlängerung der reduzierten Kupferschichte das Verbrennungstempo weitaus rascher gestalten, die Zeitdauer wesentlich abkürzen und damit die Aus-

führung so vereinfachen, daß jeder Anfänger nach kurzer Übung die mikroanalytische Stickstoffbestimmungsmethode beherrscht.

Dubskys Abänderungen beim Mikro-*Dumas* bestehen darin, daß er auf den *Kipp*schen Apparat verzichtet und dafür Kohlendioxyd in einem sogenannten Mikrobikarbonatröhrchen mit Waschfläschchen durch Erhitzen von Natriumbikarbonat entwickelt, wie dies in der Makroanalyse schon seit langem gebräuchlich ist. Als Verbrennungsrohr benützt er ein Jenaer Hartglasrohr von den von *Pregl* angegebenen Dimensionen. Nur zieht er es auf der einen Seite nicht zu einem Schnabel aus. In der Füllung des Rohres besteht ein prinzipieller Unterschied darin, daß *Dubsky* eine endständige, 6 *cm* lange, reduzierte Kupferspirale einführt, während sich bei der Rohrfüllung nach *Pregl* die reduzierte Kupferschichte in der Mitte des Rohres befindet. Die endständige Kupferspirale ist nach *Pregl*s Versuchen zu verwerfen, da diese durch Reduktion von Kohlendioxyd zur Bildung geringer Mengen von Kohlenoxydgas Anlaß geben kann, welches dann zu hohe Stickstoffwerte bedingt. Zu hohe Werte erhält man aber auch dann unbedingt, wenn die Gasstromgeschwindigkeit ein gewisses Maximum überschreitet, was *Pregl* durch zahlreiche Versuche bei verschiedenster Rohrfüllung gezeigt hat. *Dubsky* äußert sich über die Stromgeschwindigkeit bei der Verbrennung überhaupt nicht.

Das Abwägen der Substanz — und dies dürfte dem ungeübten Anfänger, der noch nie quantitativ gearbeitet hat, tatsächlich leichter fallen — nimmt *Dubsky* in einem kleinen ausgeglühten Porzellanschiffchen in einer Menge von 2—10 *mg* vor. Gegen diese Methode ist einzuwenden, daß bei schwer verbrennlichen Substanzen das unbedingt erforderliche innige Mischen mit feinem Kupferoxyd nicht möglich ist und daher stickstoffhaltige Kohle unverbrannt zurückbleiben kann. Zur Messung des entbundenen Stickstoffes verwendet er das Mikroazotometer nach *Pregl*. Da die Apparate in umgekehrter Stellung mit Quecksilber derart geeicht sind, daß die höchste Kuppe des Quecksilbermeniskus markiert wurde, hat man, weil dieser Punkt praktisch mit dem tiefsten Punkt des Kalilaugenmeniskus zusammenfällt, selbstverständlich den tiefsten Punkt des Kalilaugenmeniskus abzulesen und nicht, wie *Dubsky* angibt, den scharfen mittleren Punkt. Die Differenz zwischen diesen zwei Punkten beträgt immerhin 0·004 cm^3, was bei einer Einwage von 3 *mg* Substanz bereits eine Differenz von 0·15% im Stickstoffwerte ausmacht, also eine willkürliche Korrektur darstellt. Das erhaltene Stickstoffvolumen muß auch nach den genauen Untersuchungen *Dubskys* und seiner Mitarbeiter um 2% vermindert werden, entsprechend der Benetzung der Kalilauge an den Wänden und der geringen Tension der 50%igen Lauge.

Erst nachträgliche Überlegungen haben zur Erkenntnis geführt, daß der große Vorzug der reduzierten Kupfermasse zwischen glühenden Schichten von Kupferoxyd darin gelegen ist, daß diese niemals mit den Fingern oder anderen Objekten in Berührung kommt. Denn die geringsten Verunreinigungen mit Kohlenstoffverbindungen genügen schon, um Kohlen-

dioxyd zu Kohlenoxydgas zu reduzieren. Aber auch Verunreinigungen der Substanz des Kupfers selbst, wie etwa Zink und andere Metalle, spielen möglicherweise eine wichtige Rolle. Vom Kupfer steht es heute wohl sicher, daß es für sich allein bei den in Verwendung kommenden Temperaturen diese Reduktion nicht zu vollbringen vermag. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß *Dubsky* auf einen klar erkannten Vorzug verzichtet hat und einem Fortschritte absichtlich aus dem Wege gegangen ist, obwohl er darüber von *Pregl* selbst aufgeklärt wurde und obwohl er mit seiner Rohrfüllung die Methode nicht im mindesten vereinfacht hat.

Bedeutende Abänderungen hat *Dubsky* bei der Apparatur für die mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes vorgenommen. Das Verbrennungsrohr von denselben Dimensionen, wie sie *Pregl* angibt, enthält als Füllung vom Schnabel an zuerst eine 4 *cm* lange, gut passende Silberspirale, dann eine 15 *cm* lange Schichte von grobem, drahtförmigem Kupferoxyd, das von zwei Kupferoxydspiralen oder besser etwas Asbest, bzw. Platinasbest zusammengehalten wird. Darauf folgt das Platinschiffchen mit Substanz. Für die Analyse halogen- und schwefelhaltiger Substanzen war diese einfache Füllung natürlich nicht geeignet, weshalb *Dubsky* für solche Substanzen ein besonderes Verbrennungsrohr verwendet, das statt des Kupferoxydes Bleichromat in Hirsekorngröße enthält. Bald mußte *Dubsky* jedoch die Erfahrung machen, daß auch diese Füllung für die Verbrennung vieler stickstoff- und halogenhältiger Körper nicht genügt. In einer neuen Publikation in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 50, S. 1709 (1917), gesteht er, daß alle diese Substanzen mit Erfolg analysiert werden konnten, wenn an Stelle der Silberschichte Bleisuperoxyd angewendet wurde, das auf 180—200° konstant erhitzt war. Nach mühevollen Versuchen kommt er also doch wieder auf dieselbe Füllung zurück, die *Pregl* bereits im Jahre 1913 als Universalfüllung zur Verbrennung beliebiger Substanzen ausschließlich angewendet und empfohlen hat. Die jetzt von *Dubsky* angegebene Rohrfüllung besteht trotzdem nur aus einer 5 *cm* langen Schichte von zerschnittenem feinem Silberdraht, einer 10 *cm* langen Schichte eines Gemisches von Kupferoxyd und Bleichromat, worauf eine zweite Silberschichte direkt vor dem Schiffchen folgt. Er läßt also das Bleisuperoxyd bei Seite und empfiehlt zur Verbrennung stark explosiver Nitrokörper und von wasserstoffarmen, stickstoff- und halogenhältigen Verbindungen, wie z. B. Trichlordinitrobenzol, ein anderes Verbrennungsrohr zu verwenden, das an Stelle der ersten Silberschichte Bleisuperoxyd enthält. Nach seinen Versuchen kann man aber, so wie dies in der Makroanalyse durchgeführt wurde, auch die Rohrfüllung ohne Bleisuperoxyd beibehalten, wenn man gleichzeitig in einem separaten Schiffchen eine gewogene Menge von Benzoesäure (Naphthalin oder Zucker) im Luftstrom oder bei geschlossenem Hahn zuerst verbrennt, dadurch einen Teil des Kupferoxydes zu Kupfer reduziert und dann erst langsam die stickstoffhaltige Substanz verbrennt. Die nitrosen Dämpfe werden durch das entstandene Kupfer

reduziert. Ob man aber alle diese Abänderungen als eine Vereinfachung der Methode bezeichnen kann, zumal sie durchaus nicht allgemein anwendbar sind, möge der Leser selbst entscheiden.

Um die Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem Trockenapparat unter Ausschluß von Kautschuk herzustellen, bringt er über das etwas verjüngte hintere Ende des Verbrennungsrohres eine übergreifende aufgeschliffene Glaskappe mit langem Schliff an, die sich nach der anderen Seite zu einer Kapillare verjüngt und mit dem Trockenapparat verschmolzen ist. Dazu ist zu bemerken, daß gerade an dieser Stelle ein gut passender Kautschukstopfen ebenso gut Verwendung finden kann, weil er ja an dieser Stelle immer nur der Zimmertemperatur ausgesetzt ist.

Dubskys Absorptionsapparate, den röhrenförmigen Apparaten von *Pregl* nachgebildet, sind ebenfalls mit Schliff versehen, so daß die Füllung jederzeit leicht erneuert werden kann. Nur kittet er den Schliff nicht ein, sondern dichtet ihn durch sorgfältiges Einfetten. Die Ansatzröhrchen der Apparate stecken zur Erlangung größerer Gewichtskonstanz in kleinen Verschlußröhrchen und kommen mit diesen Röhrchen versehen zur Wägung. Jeder der Apparate wird ferner in zwei passenden Präparatengläschen eingeschlossen, die durch einen Schliff miteinander verbunden werden können. Auf diese Weise erhält er die Apparate lange Zeit völlig gewichtskonstant und bewahrt sie so auf. In der früher erwähnten neuen Publikation in den Berichten beschreibt *Dubsky* eine neue Form von Absorptionsapparaten, die von der Firma Bender & Hobein (Zürich) in den Handel gebracht werden. Sie sind ebenfalls röhrenförmig, tragen aber an jedem Ende einen drehbaren Glashahn, dessen mindestens 1 *mm* weite Bohrung mit den seitlich angesetzten, aber nicht verengten Zu- und Ableitungsröhrchen in Kommunikation gebracht werden kann. Diese Apparate gewährleisten einen luftdichten Abschluß der Rohrfüllung gegen die Außenluft und natürlich dadurch große Gewichtskonstanz. In ihrer jetzigen Form sind sie leider schwer zu reinigen und abzuwischen, was sich dadurch bemerkbar macht, daß bei einmaligem Drehen der Hähne und darauffolgendem Abwischen das Gewicht meist nur mit einem Fehler bis zu 0·02 oder gar 0·5 *mg* reproduziert werden kann.

Als ein besonderer Rückschritt in bezug auf die erstrebte Genauigkeit und sorgfältige Vermeidung von Fehlereinflüssen ist die Verwendung zweier Absorptionsapparate für die Wägung des Kohlendioxydes statt eines einzigen zu bezeichnen; denn jeder der beiden kann entweder infolge der Vorbereitungen für die Wägung durch unvollkommenes Abwischen fehlerhafte Gewichtsveränderungen von einigen Hundertstel Milligrammen erfahren, bei seiner alten Form, weil der Schliff nur gefettet und nicht gekittet ist; bei seiner neuen Form, weil an den Enden der Röhrchen das sorgfältige allseitige Abwischen überhaupt kaum zu erreichen ist. Sind die Fehler mit positiven Vorzeichen bei beiden Apparaten versehen, so wächst das Gewicht natürlich, sind die Fehler aber entgegengesetzt, was wohl

höchst selten der Fall sein dürfte, so wird man zufällig das wahre Gewicht des eingeströmten Kohlendioxydes treffen.

Dubsky hat seine Publikation veröffentlicht, getragen von der Absicht, seine Vereinfachungen dem Leserkreise dadurch sympathischer erscheinen zu lassen, daß er in allem und jedem sich stereotyp an die bei der Makroanalyse geübten Gepflogenheiten und Gewohnheiten anlehnt. Dies veranlaßt ihn, wieder zur endständigen Kupferspirale bei der Stickstoffbestimmung zu greifen und bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung mit Ausdrücken, wie „schnell" und „langsam", dort sein Auslangen zu finden, wo *Pregl* auf Grund vielfältiger und mühsamer Versuche zahlenmäßige Ausdrücke für die Stromgeschwindigkeit und damit für die zeitliche Berührungsdauer der brennbaren Dämpfe mit den Füllmaterialien des Verbrennungsrohres gegeben hat. Es ist klar, daß *Dubsky* unter diesen Umständen darauf verzichtet, zu erfahren, welches Gasvolumen in der Minute den Rohrquerschnitt passiert und es mußte ihm auch gleichgültig bleiben, welcher Druck in den einzelnen Teilen des ganzen Systems herrscht. Aus diesem Grunde hat er auch auf den Druckregler, den Bremspfropf und die *Mariotte*sche Flasche verzichtet. Bei seiner neuen Form der Absorptionsapparate, in denen das Strombett auch an der engsten Stelle nicht unter ein Millimeter Querschnitt sinkt, kann es allerdings zu einer Drucksteigerung im Innern des Systems nicht kommen. Wären daher diese Apparate ebenso extrakt abzuwischen, wie die ursprünglich von *Pregl* konstruierten, sowie seine neuen mit gekittetem Schliff, so könnte man dabei auf die Verwendung der *Mariotte*schen Flasche allerdings ganz verzichten.

Die Erhöhung der Substanzmenge — *Dubsky* verwendet in der Regel 6—12 *mg* — gestattet ihm allerdings bis zu einem gewissen Grade diese Fehlereinflüsse zu ignorieren. — Danach stellt sich aber seine vereinfachte Methode als eine solche dar, welche von vornherein mit sich vorteilhaft kompensierenden Fehlern rechnet. Auch hier sei es dem Leser überlassen, zu entscheiden, ob die geschilderten Vereinfachungen mit einer Vertiefung der Einsichten in die sich abspielenden Vorgänge und Reaktionen einhergehen.

Interessant ist es, daß in *Dubskys* Publikation eine Reihe von Abbildungen von Apparaten enthalten sind, die er im Jahre 1912 gelegentlich seiner Anwesenheit in Innsbruck bei *Pregl* gesehen hat, oder die gar von *Pregls* Hand herrühren, wie die Abbildungen Nr. 4, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13, 14.

Die mikroanalytische Bestimmung der Halogene.

Wenn auch die bisher ausgearbeiteten Methoden zur quantitativen Bestimmung der Halogene und auch des Schwefels in kleinen Mengen

organischer Substanzen nach dem Prinzip von *Carius* im allgemeinen ganz gut brauchbare Resultate lieferten [1]), war doch im Interesse einer viel rascheren und unter allen Umständen sicheren Ausführung der Bestimmung eine neue Methode erwünscht. Das von *Pregl* und *Schwinger* gefundene Verfahren beruht auf der vollständigen Zerstörung der organischen Substanz durch Verbrennen im Sauerstoffstrom unter Verwendung von Platin als Kontaktsubstanz und Auffangen der Verbrennungsprodukte in geeigneten Absorptionsflüssigkeiten, in denen die Halogene als Halogensilber gefällt und zur Wägung gebracht werden können. Wegen der für die Zerstörung der organischen Substanz erforderlichen unverhältnismäßig kurzen Zeitdauer im Vergleich zu der irgend einer anderen Bestimmungsart, sowie infolge der Möglichkeit, durch Zurückwägen des Schiffcheninhaltes bei Verbrennung gewisser Salze Aschen- und Rückstandsbestimmungen gleichzeitig auszuführen, und wegen der sicheren und bequemen Anwendung bei sehr flüchtigen Verbindungen ist die neue Methode bei gleicher Genauigkeit allen anderen Verfahren überlegen.

Fig. 233.

Das Perlenrohr in Verwendung bei Halogen- und Schwefelbestimmungen. (1/3 natürl. Größe.) *Ps* Porzellanschrot, *Pt* Platinsterne, *El* lange Eisendrahtnetzrolle, *Ek* kurze Eisendrahtnetzrolle, *S* Schiffchen.

Erfordernisse: Die Verbrennung der in ein Platinschiffchen, wie es bei der C-H-Bestimmung in Verwendung steht, in einer Menge von 4—6 *mg* eingewogenen Substanz erfolgt im sogenannten Perlenrohr (Fig. 233), einer mindestens 500 *mm* langen Jenaer Verbrennungsröhre. In einer Länge von 200 *mm* ist das Rohr mit nichtporösen glasierten Porzellanperlen *Ps* von etwa 3·5 *mm* Durchmesser gefüllt, die dadurch dauernd am Herausrollen gehindert sind, daß einerseits das eine Rohrende zu einer dickwandigen Spitze von höchstens 0·5 *mm* Lumen ausgezogen ist, andrerseits an der Rohrstelle über der Perlenschichte zwei parallele seitliche Eindrücke angebracht sind, welche, um den Rohranteil mit den Perlen luftfrei mit Wasser füllen zu können, einander nicht zu stark genähert sein dürfen. Auch über der ausgezogenen Spitze besitzt das Rohr zwei parallele Eindrücke, damit nicht etwa durch eine Perle die enge Öffnung verlegt und die Durchspülung erschwert wird. Ein neues Rohr stellt man mehrere Tage in laugenhältiges Wasser, um lösliche Silikate aus den Perlen zu entfernen.

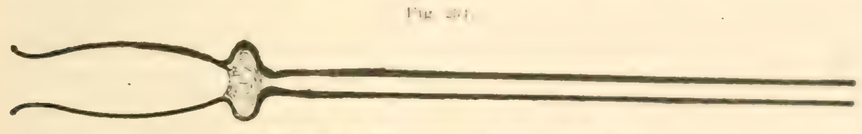
[1]) Dieses Handbuch. 5. S. 1350—1356.

Als **Kontaktsubstanz** verwendet man zwei selbstgefertigte **Platinsterne** *Pt* von je 50 *mm* Länge aus 0·05 *mm* dickem Platinblech, welches man bei einer Breite von 15—18 *mm* so der Länge nach zusammenbiegt, daß der Querschnitt an ein großes lateinisches „Z" mit etwas verlängertem Anfangs- und Endstrich erinnert. Um die Sterne später leicht mit einem Platinhaken aus dem Rohr herausziehen zu können, werden die Ecken derselben etwas umgebogen oder die Ränder des noch nicht zusammengebogenen Bleches auf der Schmalseite mit einigen Löchern versehen. Die Sterne sind vor Staub geschützt aufzubewahren, vor Gebrauch von Zeit zu Zeit in verdünnter Salpetersäure auszukochen, jedesmal aber gründlich auszuglühen und immer nur mit einer Platinspitzenpinzette anzufassen.

Zum Absaugen und Wägen der Halogensilberniederschläge dient das **Filterröhrchen** (Fig. 234).

Es besteht aus einem 180 *mm* langen Glasröhrchen von 1 *mm* Dicke, an das ein 40 *mm* langes Glasröhrchen von 10 *mm* äußerem Durchmesser derart angeschmolzen

Fig. [illegible]



Neue Form des Filterröhrchens. (Natürl. Größe.)

ist, daß sich dort das Lumen auf einen halben Millimeter verengt und ein flacher Raum zur Aufnahme der Asbestmasse entsteht. Über diesem Raum verengt sich die Röhre um einige Millimeter, um die Asbestmasse nach ihrer Befeuchtung oder beim Abnehmen des Filterröhrchens von der Pumpe am Emporsteigen und Locherwerden zu verhindern. Darüber ist die Röhre auf 11—12 *mm* erweitert, um sich nach oben wieder zu verengen und einen kurzen Halsteil mit Rand zu bilden.

Die im Handel erhältlichen leeren Filterröhrchen hat man in folgender Weise zu füllen und herzurichten: Man gibt trockenen Goochtiegelasbest in das Röhrchen, preßt ihn mit einem scharfkantigen Glasstab zusammen und achtet darauf, daß der für die Asbestmasse bestimmte Raum besonders an der Glaswand damit vollkommen gefüllt ist. Nach Aufsetzen des Filterröhrchens auf einen Absaugekolben bringt man an der Pumpe in hinreichender Menge eine Aufschwemmung von fein verteiltem Asbest in Wasser auf die grobe Asbestschichte und wäscht zur Entfernung von feinen Asbestteilchen mit Wasser nach. Darauf hat man mehrmals mit heißer Schwefelchromsäure, mit Wasser, mit Lauge, dann mit einer großen Menge heißer Salpetersäure und schließlich mit Wasser und Alkohol gründlich auszuwaschen, um sicher zu sein, daß beim späteren Absaugen nichts mehr aus der Filtermasse herausgelöst werden kann. Zum Trocknen des Filterröhrchens eignet sich der ursprünglich für andere Zwecke gebaute sogenannte **Regenerierungsblock** (Fig. 228).

Er besteht in der Hauptsache aus zwei aufeinander gepaßten Kupferblöcken, in die zwei zu zylindrischen Kanälen von 12 *mm* und 8 *mm* Durchmesser sich ergänzende Rinnen angeschnitten sind. Der obere Block ist mittels eines seitlichen Scharniers

untere hat eine zum Anstecken eines Thermometers bestimmte seitliche Bohrung. Der ganze Block ist von unten her durch einen mit Regulierschraube versehenen Mikrobrenner auf konstante Temperatur zu erhitzen.

Das mit einer Luftfiltriervorrichtung versehene feuchte Filterröhrchen wird mittels eines Kautschukschlauches und Glaszwischenstückes an die Schlauchleitung der Wasserstrahlpumpe angeschaltet und mit dem weiten Anteil in den großen Kanal des auf 120—125° erhitzten Regenerierungsblockes gelegt. Durch Durchsaugen von Luft während einiger Minuten, worauf man noch den Schaft des Filterröhrchens auf kurze Zeit in den engen Kanal legt, wird das Röhrchen rasch getrocknet. Die Luftfiltriervorrichtung ist anzubringen, um Staubteilchen aus der Laboratoriumsluft vor dem Einsaugen auf die Filterschichte abzuhalten. Man fertigt sich dieselbe selbst an, indem man ein an einem Ende verjüngtes Glasröhrchen von 30 *mm* Länge und 8—10 *mm* Durchmesser mit Watte vollstopft und den verjüngten Teil in die zentrale Bohrung eines in den Halsteil des Filterröhrchens passenden Korkes einsteckt. Das getrocknete Filterröhrchen wird dann ebenso abgewischt wie die Absorptionsapparate für die C-H-Bestimmung, in die Wage gelegt und nach erreichter Gewichtskonstanz gewogen, die hier wegen der großen Asbestmasse erst nach 25—30 Minuten eintritt.

Beträgt die Menge der auf die Filterschicht gebrachten Halogensilberniederschläge 50—60 *mg*, so läßt die Filtrationsgeschwindigkeit nach. Man löst dann die Niederschläge mit konzentrierter Cyankaliumlösung und wäscht das Filter wieder mit heißer Schwefelchromsäure, Wasser, heißer verdünnter Salpetersäure, Wasser und Alkohol. Selbstverständlich kann man alle drei Halogensilberniederschläge nacheinander auf das Filter bringen, da sie alle gleich zu behandeln sind.

Die für die Halogenbestimmung erforderlichen Reagentien sind:

1. Halogenfreie konzentrierte Natriumkarbonatlösung. Zur Herstellung der absolut halogenfreien Sodalösung verfährt man am besten nach der Vorschrift von *B. Reinitzer.*[1]) Etwa 500 *g* reines käufliches Bikarbonat werden mit wenig Wasser zu einem Brei angerüht, abgesaugt und dieser Vorgang wiederholt, bis die Chlorreaktion im Filtrat fast nicht mehr bemerkbar ist. Das derart gewaschene Natriumbikarbonat wird nun in einem Becherglas aus Jenaer Geräteglas in ca. 200 *g* Wasser, das auf 80° erwärmt wurde, so lange unter Umrühren eingetragen, bis eben schon ein Teil ungelöst bleibt. Die Lösung erfolgt unter starker Kohlensäureentwicklung. Die heiße Lösung wird nötigenfalls unter Benützung eines Heißwassertrichters durch ein sorgfältig halogenfrei gewaschenes Faltenfilter filtriert und auf 10—15° abgekühlt. Das Filtrat bleibt längere Zeit stehen, wobei sich das Salz von der Zusammensetzung $Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 2H_2O$ in kristallinischer Form abscheidet. Die kristallinische Ausscheidung wird

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie. **34**. S. 575 (1895).

dann abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Sie wird nun auf Halogenfreiheit geprüft, indem etwa 1 *g* in Wasser aufgeschwemmt, mit halogenfreier Salpetersäure und mit Silbernitrat versetzt und die Lösung etwa 5 Minuten im schwach siedenden Wasserbade erwärmt wird. Nach dem Abkühlen darf nicht die geringste Opaleszenz auch bei schiefer Beleuchtung bemerkbar sein. Bei richtiger Arbeitsweise wird dies der Fall sein; sonst ist man genötigt, das Umkristallisieren aus siedendem Wasser nochmals vorzunehmen. Wenn die Probe auf Halogen absolut negativ ausgefallen ist, trägt man das gereinigte Salz in wenig kochendes Wasser ein, so daß man eine gesättigte Lösung erhält. Diese füllt man noch warm in die Vorratsflasche, in der beim Abkühlen Soda als Bodenkörper auskristallisiert. Um den Glasstopfen der Vorratsflasche vor dem Einwachsen zu bewahren, überstreicht man ihn mit einer Lösung von Paraffin in Benzol. Außerdem versieht man die Flasche mit einer Schutzkappe.

2. Halogenfreie Sulfitlösung. Man stellt sich die Lösung her, indem man in eine gekühlte konzentrierte Lösung von halogenfreiem Natriumkarbonat einen langsamen Strom von Schwefeldioxyd bis zur Sättigung einleitet. Dieses entwickelt man aus käuflichem Natriumbisulfit durch langsames Zutropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure in einem kleinen Gasentwicklungsapparat und leitet es vor seinem Eintritt in die Sodalösung durch eine Röhre, welche mit halogenfreier Sodalösung befeuchtete Glaswolle enthält. Die gesättigte Bisulfitlösung wird mit der gleichen Menge konzentrierter halogenfreier Sodalösung versetzt. Sie darf in einer Menge von 20—40 Tropfen mit einigen Tropfen Perhydrol im Wasserbad erwärmt, nach dem Abkühlen mit einer Mischung von 1 : 2 an halogenfreier Salpetersäure und mit einem halben Kubikzentimeter Silbernitratlösung versetzt, auch nach 5 Minuten langem Erwärmen im siedenden Wasserbad keine Spur einer Trübung zeigen. Die Sulfitlösung bewahrt man in halbgefüllten kleinen Reagenzgläsern auf, die unter Bildung einer langen Kapillare zugeschmolzen werden. Bei Gebrauch schneidet man die Spitze der Kapillare ab und entnimmt durch Erwärmen mit der Hand tropfenweise die Lösung. Darnach schmilzt man die Kapillare wieder zu.

3. 5%ige Silbernitratlösung, hergestellt aus käuflichem kristallisiertem Silbernitrat.

4. Halogenfreie konzentrierte Salpetersäure. Falls die verfügbare konzentrierte Salpetersäure halogenhaltig sein sollte, reinigt man sie durch Destillation über Silbernitrat aus einer tubulierten Retorte, durch deren Tubulus mittels einer bis auf den Boden reichenden Glaskapillare ein langsamer, vorher durch Sodalösung gewaschener Kohlendioxydstrom zwecks gleichmäßigen Siedens durchgeleitet wird. Man bewahre die Säure in braunen Flaschen mit Schutzkappe auf.

5. Sorgfältig destilliertes Wasser und 95%iger Alkohol.

6. Reines Perhydrol (*Merck*).

Sämtliche Reagentien müssen für den Gebrauch vollkommen klar filtriert sein.

Die Ausführung der Halogenbestimmung.

Nachdem man die Substanz in einer Menge von 4—6 *mg* in ein Platinschiffchen eingewogen hat, reinigt man das Perlenrohr mit Schwefelchromsäure, indem man an der verjüngten Spitze mit dem Mund ansaugt und einen Teil der Säure nach dem Umdrehen durch die Spitze austropfen läßt, wäscht gründlich mit Brunnenwasser, hierauf mit destilliertem Wasser und verdrängt schließlich das Wasser durch Alkohol. Nachdem man es außen abgewischt hat, verschließt man das offene Ende mit dem Luftfilter, zieht über die Spitze die Schlauchverbindung zur Wasserstrahlpumpe und trocknet unter Luftdurchsaugen durch Erwärmen über einer Flamme. Nach dem Erkalten saugt man in den mit Perlen gefüllten Rohranteil eine Mischung von 2 cm^3 konzentrierter, halogenfreier Natriumkarbonatlösung und 3—4 Tropfen Sulfitlösung auf, die man sich in einem weiten Reagenzglas von 25 *mm* Durchmesser bereitet hat. Auch dieses Reagenzglas ist vorher mit warmer Schwefelchromsäure und destilliertem Wasser zu reinigen. Durch Neigen des Rohres gelingt es, mit der aufgesaugten Flüssigkeit alle Perlen zu benetzen, worauf der Überschuß ausgeblasen und das Reagenzglas nach dem Ausspülen mit destilliertem Wasser zum Schutze vor Verunreinigungen während der Verbrennung über den mit Perlen gefüllten Rohranteil gestülpt wird. Das Rohr versieht man nun mit zwei engmaschigen Eisendrahtnetzrollen (*El* und *Ek*, Fig. 233) von 150 und 35 *mm* Länge zum Schutze des Glases vor direkter Erhitzung und legt es auf ein Verbrennungsgestell, wie es bei der C-H-Bestimmung benützt wird, in der Weise, daß der mit den Perlen gefüllte Rohranteil mit dem darüber gestülpten Reagenzglas und noch 5 *cm* des leeren Rohrteiles über das Verbrennungsgestell vorragen, während man das offene Ende in einer Stativklemme zur Vermeidung von Verbiegungen und Verschiebungen festklemmt. Den weit vorragenden Teil mit dem Reagenzglas stützt man durch zwei Stativgabeln. Darauf schiebt man die zwei Platinsterne, die immer unmittelbar vor dem Einführen ausgeglüht werden, an die Stelle des Rohres, die in einer Länge von 140 *mm* mit dem Langbrenner erhitzt wird, setzt auf das Verbrennungsgestell über dem Langbrenner einen weitmaschigen Eisendrahtnetztunnel, zündet den Langbrenner an und führt das Schiffchen mit der Substanz soweit ein, daß es 5—6 *cm* vom Langbrenner entfernt ist. Die offene Rohrmündung verschließt man mit einem Gummipfropf, durch dessen Bohrung ein ausgezogenes Glasröhrchen für die Sauerstoffzuleitung gesteckt wird. Der einem gewöhnlichen Gasometer entnommene Sauerstoffstrom wird durch eine kleine mit Natriumbikarbonataufschwemmung gefüllte Waschflasche geleitet und die Regulierung des Gasstromes durch Anbringen eines Schraubenquetschhahnes erreicht. Um eine Blasengeschwindigkeit von ungefähr 2 Blasen in der Sekunde leicht einstellen zu können, ist es angezeigt, an die Stelle des Schlauchlumens, an welcher der Quetschhahn angebracht wird, etwas Watte oder einige Bindfadenstücke zu bringen. Nachdem man den Rohranteil

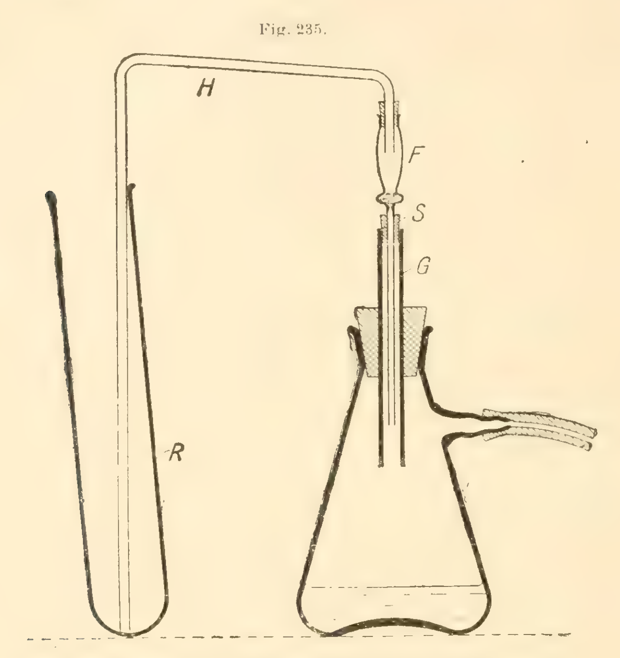
mit den Platinsternen zur starken Rotglut erhitzt hat, beginnt man mit der Verbrennung der Substanz mittels eines Bunsenbrenners, indem man die kurze Drahtnetzrolle dem Schiffchen nähert und je nach der Flüchtigkeit der Substanz mit dem Röllchen und Brenner langsam weiter rückt. Man gehe dabei mit großer Vorsicht vor, damit nicht etwa bei zu rascher Verbrennung Substanzdämpfe infolge Sauerstoffmangels unverbrannt über die Sterne gehen. Ist schließlich alles verbrannt und das Rohr bis zum Langbrenner durchgeglüht, so dreht man die Flamme aus und läßt im Sauerstoffstrome erkalten. Darauf zieht man mittels eines Fleischdrahthakens das Schiffchen und die Platinsterne aus dem Rohr, entfernt die Drahtnetzrolle und spannt das Rohr nach dem Abwischen des leeren Rohranteiles mit einem reinen Tuch zwecks bequemeren Ausspülens schräg in eine Stativklemme. Dabei soll die Spitze des Perlenrohres einige Zentimeter höher im Innern des auf der Tischplatte aufstehenden Reagenzglases endigen. Da sich bei der Verbrennung immer auch Sauerstoffverbindungen der Halogene, Halogenate, bilden, ist ein Zusatz von einigen Tropfen Sulfitlösung für die Reduktion zu Halogenid unbedingt erforderlich. Die früher zur Sodalösung zugesetzte Sulfitmenge genügt meist nicht, weshalb man jetzt nach der Verbrennung vor dem Ausspülen noch 3—4 Tropfen Bisulfitlösung in das Rohr bringt und hierauf mit der Spritzflasche in ununterbrochenem Strahl soviel Wasser einspritzt, daß der mit Perlen gefüllte Rohrteil möglichst luftlos gefüllt wird. Nachdem die erste Füllung ausgeflossen ist, nimmt man die Ausspülung ein zweitesmal und nach dem Drehen des Rohres um 180° noch ein drittesmal vor und spült die Rohrspitze nach dem Hochheben des Rohres auch außen ab. Eine möglichst luftlose Füllung des Perlenrohranteiles ist für die quantitative Ausspülung mit wenig Flüssigkeit unerläßlich, macht aber manchmal Schwierigkeiten, wenn die parallelen seitlichen Eindrücke am Rohr einander zu stark genähert sind, da dann die Luft an der verengten Stelle nicht entweichen kann.

Die Flüssigkeitsmenge, die bei richtigem Ausspülen des Perlenrohres nicht mehr als 30—40 *cm*³ betragen darf, versetzt man nun mit zwei Tropfen reinem Perhydrol, um das überschüssige Sulfit zu oxydieren und dadurch zu verhindern, daß sich beim späteren Ansäuern Schwefel ausscheidet, setzt das Reagenzglas in ein schwach siedendes Wasserbad, bedeckt es zum Schutz vor Staub und überspritzenden Wassertropfen mit einem Becherglas und erhitzt unter fortwährendem Umschütteln bis deutlich Sauerstoffblasen aufzusteigen beginnen. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit gibt man ein Gemisch von ungefähr 1 *cm*³ konzentrierter Salpetersäure und 0·5—1 *cm*³ Silbernitratlösung zu und erhitzt wieder bei bedecktem Reagenzglas im schwach siedenden Wasserbad solange, bis sich der Halogensilberniederschlag, der anfangs nur als schwache Trübung sichtbar ist, geballt und größtenteils am Boden des Gefäßes angesammelt hat, was in 10—15 Minuten erreicht ist. Hierauf kühlt man unter dem Strahl der

Wasserleitung und stellt das Reagenzglas zur völligen Auskühlung in ein großes Becherglas mit kaltem Wasser.

Unterdessen wägt man das Filterröhrchen, das nach dem Waschen, Trocknen und Abwischen eine halbe Stunde liegen gelassen wurde, höchstens mit einer Genauigkeit von 0·005 *mg*. Das gewogene Filterröhrchen wird dann zur automatischen Absaugevorrichtung (Fig. 235) gebracht, über seinen Schaft ein 1 *cm* langes dickwandiges Schlauchstück *S* gezogen, das in ein 70 *mm* langes Glasrohr *G* paßt, mit welchem sich das Filterröhr-

Fig. 235.



Das Absaugen von Halogensilberniederschlagen.
(1/3 naturl. Große.)
F Filterrohrchen, *S* Schlauchstück, *G* verschiebbare Glasröhre.
H Heber, *R* weites Reagenzglas.

chen in der Bohrung des Kautschukstopfens des Absaugekolbens in der Höhe verstellen läßt. Die automatische Überführung des Halogensilberniederschlages auf die Filterschichte erfolgt mittels eines Heberrohres *H*, dessen Rohrdurchmesser nicht mehr als 4 *mm* betragen soll. Der kürzere Schenkel ist mit einem in den Hals des Filterröhrchens gut passenden Kautschukstopfen versehen und wird so auf das Röhrchen aufgesetzt, daß sein Ende bis in die Mitte der bauchigen Erweiterung reicht. Das Heberrohr muß ebenfalls vor Gebrauch mit Schwefelchromsäure und Wasser gereinigt werden. Der etwa 250 *mm* lange Schenkel desselben wird in das Reagenzglas *R* mit dem Niederschlag fast bis zum Boden eingesenkt und durch Ansaugen mit der Pumpe die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 2 Tropfen in der

Sekunde abgesaugt. Hierauf spült man aus einer kleinen Spritzflasche mit feiner Auslaufspitze die Gefäßwände mit salpetersäurehaltigem Wasser ab, wäscht den Niederschlag durch Umschütteln und senkt jetzt erst den Heber bis auf den Boden des Reagenzglases, um die Hauptmenge des Halogensilbers auf das Filter zu saugen. Man spült mit salpetersäurehaltigem Wasser unter Drehen des Gefäßes nach, worauf man zur Entfernung der letzten nicht mehr ohne weiteres sichtbaren Spuren von Niederschlag in der gleichen Weise mit 95%igem Alkohol in dünnem Strahl nachspült. Durch die Oberflächenspannungserscheinung zwischen Wasser und Alkohol werden auch die letzten Niederschlagsteilchen, die mit Wasser allein stets an den Gefäßwänden emporkriechen, auf den Boden des Reagenzglases gebracht und durch das Heberrohr angesaugt. Zur Sicherheit wiederholt man das Waschen mit salpetersäurehaltigem Wasser und Alkohol noch ein- oder zweimal und überzeugt sich von der quantitativen Auswaschung nach Entfernung des Reagenzglases von der Absaugevorrichtung durch nochmalige Anwendung von Wasser und Alkohol. Nur wenn das Reagenzglas vor Gebrauch nicht sorgfältig mit Schwefelchromsäure gereinigt oder wenn es auf dem Wasserbad unbedeckt erhitzt wurde, können Niederschlagsteilchen an den Gefäßwänden durch Antrocknen so fest haften, daß man zu ihrer Loslösung das Federchen (siehe Schwefelbestimmung) anwenden muß. Nach dem Absaugen wird das Heberrohr vom Filterröhrchen abgenommen, sein kurzer, in das Innere des Röhrchens vorragender Teil mit Alkohol abgespült und das Filterröhrchen einmal mit Alkohol vollgefüllt. Darauf nimmt man das Filterröhrchen aus der Absaugevorrichtung, entfernt von seinem Schaft das Kautschukstück, wäscht es oberflächlich ab, versieht es mit dem Luftfilter und trocknet es, wie schon früher geschildert, nach dem Anschalten an die Pumpe in dem auf 120—125° erhitzten Regenerierungsblock unter Luftdurchsaugen. Darnach wird es abgewischt und nach Erreichung der Gewichtskonstanz wieder gewogen. Bei abermaligem Waschen darf das Gewicht des Filterröhrchens nur um 0·005 bis höchstens 0·01 mg abnehmen.

Bei Jodbestimmungen, die einige Schwierigkeiten bereiten und für die man vorteilhaft etwas mehr Substanz (5—10 *mg*) einwägt, ist zu beachten, daß sich während der Verbrennung häufig elementares Jod entweder schon in dem über das Verbrennungsgestell vorragenden leeren Rohrteil oder an der verengten Rohrstelle abscheidet, welches man durch vorsichtiges Anwärmen in die Perlenschichte treibt. Auch gibt man etwas mehr Sulfitlösung in das Rohr (5—6 Tropfen) und saugt nach dem ersten Ausspülen die Flüssigkeit wieder in das Perlenrohr zurück, um sicher alles elementare Jod in Lösung zu bringen. Da einerseits eine größere Menge Sulfit angewendet wurde, andrerseits die Oxydation desselben mit Perhydrol nur in der Kälte vorgenommen werden darf — bei gleichzeitigem Erhitzen wird nämlich auch Jodid teilweise zu Jodat oxydiert —, setzt man der alkalischen Lösung 4—5 Tropfen reines Perhydrol zu und

läßt 10—15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, worauf man erst die Fällung vornimmt.

So einfach die Durchführung der Halogenbestimmung nach dem beschriebenen Verfahren ist, so ist doch sauberes Arbeiten, peinlichste Reinlichkeit und genaueste Prüfung der Reagentien auf Halogenfreiheit zur Erzielung guter Analysenergebnisse unbedingt erforderlich; sonst erhält man zu hohe Werte.

Die Bestimmung des Schwefels.

Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt wie bei der Halogenbestimmung durch Verbrennen im Sauerstoffstrom unter Verwendung von Platin als Kontaktsubstanz, nur werden die Verbrennungsprodukte in Wasserstoffsuperoxydlösung absorbiert, um etwa auftretende niedrigere Oxydationsprodukte des Schwefels in Schwefelsäure, beziehungsweise „*Caro*sche Säure" überzuführen. Die bei der Verbrennung entstandene Schwefelsäure wird als Bariumsulfat gefällt und zur Wägung gebracht.

Nachdem man 4—6 *mg* der zu analysierenden Substanz in das Platinschiffchen eingewogen hat, saugt man in das sorgfältig gereinigte und getrocknete Perlenrohr eine Wasserstoffsuperoxydlösung auf, die man sich durch Verdünnen von Perhydrol *(Merck)* mit der vierfachen Menge Wasser hergestellt hat. Die Anordnung für die Verbrennung erfolgt nun genau so wie für die Halogenbestimmung, die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes stellt man aber etwas langsamer ein, etwa eine Blase in der Sekunde, auch geht man bei der Verbrennung noch vorsichtiger vor, um mit Sicherheit die Absorption von Schwefeltrioxyd zu erreichen. Das Ausspülen des Perlenrohres nach der Verbrennung erfolgt nicht in das weite Reagenzglas, das man auch hier als Schutz über die Perlenschichte gestülpt hat, sondern in eine 50—60 *cm* fassende Platinschale mit polierter Innenfläche, selbstverständlich ohne irgendwelchen Zusatz, nur mit destilliertem Wasser. Darnach wird auch das Reagenzglas zweimal mit wenig Wasser ausgespült. Statt der Platinschale kann man auch eine Hartglasschale von entsprechender Größe verwenden, nur muß sie vor Gebrauch sorgfältig ausgedämpft werden.

Die mit den Waschwässern gefüllte Schale bringt man auf ein siedendes Wasserbad, gibt sogleich ein frisch bereitetes klares Gemisch von 0·5—1 cm^3 10%iger Bariumchloridlösung und 5—10 Tropfen verdünnter Salzsäure dazu, läßt mit einem reinen Uhrglas mit der Konvexseite nach unten so lange bedeckt, bis die stürmische Sauerstoffentwicklung infolge Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes aufgehört hat, worauf es nach dem Abspülen auf der Konvexseite wieder entfernt wird. Die Flüssigkeit wird auf 3—4 cm^3 eingeengt, was zur Abscheidung des Bariumsulfates in gröberen Kristallen und zur bequemeren Filtration unbedingt erforderlich ist. Während des Einengens ist die Schale gegen hineinfallenden Staub zu

schützen. Das Abdampfen auf dem Wasserbad kann durch Darüberblasen eines durch Watte sorgfältig filtrierten Luftstromes mittels eines kleinen Wasserstrahlgebläses wesentlich beschleunigt und abgekürzt werden. Wenn die Flüssigkeit genügend eingeengt ist, bedeckt man die Schale wieder mit einem Uhrglas und stellt sie zur Abkühlung in kaltes Wasser.

Schon während des Eindampfens der Flüssigkeit richtet man sich zum Filtrieren des Bariumsulfatniederschlages den von der Firma „Heraeus" angefertigten **Mikro-Neubauertiegel** her.

Der 14 *mm* hohe Tiegel hat einen oberen Durchmesser von 12 und einen unteren Durchmesser von 10 *mm* und einen feindurchlochten Boden, auf dem sich als Filterschichte ein gepreßter Platin-Iridiumschwamm befindet, der bei genügender Durchlässigkeit sogar in der Kälte gefälltes Bariumsulfat zurückhält. Zum Tiegel gehört ferner eine passende Bodenschutzkappe und ein Deckel.

Befindet sich von einer früheren Bestimmung noch Bariumsulfat auf der Filterschichte, so ist dieses mittels eines an einem Zündholz aufgewickelten feuchten Wattebäuschchens und durch Ausspritzen mit Wasser möglichst zu entfernen. In jedem Falle setzt man aber den Tiegel, natürlich ohne Bodenschutzkappe, auf die Filtriervorrichtung[1], bestehend aus einem Absaugekolben mit durchbohrtem Kautschukstopfen, durch dessen Bohrung ein nach oben bis auf 10 *mm* Durchmesser sich erweiterndes Glasröhrchen gesteckt ist. Über das weite Rohrende ist eine passende Kautschukmanschette zur Hälfte darübergezogen, während in den vorstehenden Teilen derselben der Neubauertiegel besonders leicht nach Befeuchtung der Manschette luftdicht eingesetzt werden kann.

Da das Absaugen des Niederschlages nur bei geringem Vakuum vorgenommen werden soll, schaltet man den Absaugekolben nicht an die Wasserstrahlpumpe an, sondern erzeugt das nötige Vakuum durch Ansaugen mit dem Munde an einem über das Ansatzrohr des Kolbens gezogenen, mit einfachem Quetschhahn versehenen Schlauche. Man wäscht nun den Tiegel mehrmals mit schwach salzsäurehaltigem und reinem Wasser aus und stellt ihn nach der vorsichtigen Abnahme aus der Kautschukmanschette mit Kappe und Deckel versehen zum Ausglühen auf ein starkes Platinblech (Tiegeldeckel) von mindestens 30 *mm* Durchmesser. Dort wird er zuerst mit kleiner Flamme getrocknet, wobei man vorsichtig anwärmen muß, damit es nicht zur plötzlichen Dampfentwicklung kommt, und dann mehrere ganz kurze Zeit zur gelinden Rotglut erhitzt. Darnach wird er mit einer reinen Platinspitzenpinzette erfaßt und auf einem Kupferblock in den Handexsikkator gebracht. Zur raschen Auskühlung stellt man ihn bald darauf auf einen zweiten Kupferblock und erreicht so schon nach 10 Minuten Gewichtskonstanz. Vom Kupferblock wird der Tiegel wieder mit einer Platinspitzenpinzette auf die Wagschale gebracht und nur mit einer Genauigkeit von 0·01 *mg* gewogen.

Der gewogene Tiegel wird nach Entfernung von Kappe und Deckel in die zuvor befeuchtete Kautschukmanschette der Absaugevorrichtung

---

[1] Dieses Handbuch 5, S. 1353, Fig. 297.

eingesetzt, worauf zur Erzielung eines haltbaren Vakuums vor dem Ansaugen einige Tropfen Wasser eingebracht werden. Die quantitative rasche Überführung des Bariumsulfatniederschlages in den kleinen Tiegel erfordert einige Übung. Dazu ist das sogenannte „Federchen" unentbehrlich.

Man stellt sich dasselbe selbst her, indem man in eine 120—150 *mm* lange, nicht zu dünnwandige Glaskapillare von 1—1·5 *mm* äußerem Durchmesser eine kleine, möglichst steife Vogelfeder (Schnepfenfeder) von höchstens 20—25 *mm* Länge einkittet, die auch wegen ihrer Verwendung als Malinstrumente im Handel zu haben sind. Das Einkitten geschieht mit *Krönig*schem Glaskitt, von dem man ein Stück an die offene Kapillare anklebt und durch Erwärmen derselben an einem erhitzten Metallstück (nicht in der Flamme) zum Schmelzen und dadurch in das Innere der Kapillare bringt, worauf man die Federpose in die geschmolzene Kittmasse einschiebt. Dabei ist darauf zu achten, daß zwischen Glaswand und Federpose kein Hohlraum bleibt, in dem später Niederschlagsanteile haften bleiben könnten. Nach Entfernung des außen an der Kapillare haftenden Kittes mit Benzol reinigt man das Federchen noch durch Waschen in Alkohol und vorsichtiges Reiben zwischen den Fingern in ammoniakalischem Seifenwasser.

Die Filtration nimmt man am vorteilhaftesten in der Weise vor, daß man die Schale, deren Schnabel oder Rand an der Ausgußstelle ganz schwach eingefettet wird, in die linke Hand nimmt, in die rechte das vorher gut gereinigte Federchen und nun bei vertikal gehaltenem Federchen längs desselben die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit in den Tiegel tropfen läßt. Den in der Schale gebliebenen Niederschlag wäscht man mit einigen Tropfen Wasser und rührt ihn mit dem Federchen auf, um sofort den größten Teil in den Tiegel zu bringen. Nach dem Abspritzen der ganzen Schale mit wenig Wasser (1—2 cm^3) vom Rand her rührt man wieder auf und filtriert rasch. Hierauf reibt man mit dem Federchen die ganze Innenfläche der Schale mit etwas Wasser und filtriert und spritzt nun mit Alkohol in feinem Strahl in einem Zug vom Rand her die Schale aus, wobei infolge der Oberflächenspannungserscheinung früher nicht mehr sichtbare Niederschlagsteilchen zum Vorschein kommen und mittels des Federchens in den Tiegel gebracht werden können. Nach dem Alkohol reibt man die Schale wieder mit einigen Tropfen Wasser aus, um sie dann abermals mit Alkohol auszuspritzen. Das abwechselnde Auswaschen mit Wasser und Alkohol muß so oft wiederholt werden, bis bei Anwendung von Alkohol keine Niederschlagsteilchen mehr sichtbar werden, was bei einiger Übung nach dreimaligem Ausspülen zu erreichen ist. Schließlich füllt man den Tiegel noch einmal mit Wasser. Nach dem Abnehmen aus der Manschette wird er mit Kappe und Deckel versehen auf das Platinblech gestellt, getrocknet und zur dunklen Rotglut erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man ihn noch einmal auf die Absaugevorrichtung, um mitgerissenes Bariumchlorid aus dem Niederschlag vollkommen herauszulösen, was erfahrungsgemäß nach dem Glühen viel leichter gelingt als vorher. Zu diesem Zweck füllt man den Tiegel zweimal mit schwach salzsäurehaltigem und zweimal mit reinem Wasser, worauf man ihn wieder kurze Zeit über dem Platinblech glüht. Nach dem Auskühlen auf dem Kupferblock (10 Minuten) wird er wieder mit einer Genauigkeit von 0·01 *mg* gewogen.

Ein nochmaliges Auswaschen bewirkt meistens nur eine Gewichtsverminderung von 0·01—0·02 *mg*.

Nach längerem Gebrauch erscheint die Filtrationsgeschwindigkeit des Neubauertiegels dadurch wesentlich vermindert, daß sich in der Filterschichte selbst Bariumsulfat in größerer Menge festgesetzt hat. Durch mehrmaliges Behandeln des Tiegels mit heißer konzentrierter Schwefelsäure löst man es heraus, worauf wieder rasches Filtrieren möglich ist.

Die maßanalytische Bestimmung des Schwefels in stickstoff- und halogenfreien Substanzen.

Enthält eine organische Verbindung neben Schwefel nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, also keinen Stickstoff und kein Halogen, so läßt sich die Schwefelbestimmung auch maßanalytisch ausführen, indem die bei der Verbrennung im Perhydrol aufgefangene Schwefelsäure nach dem Ausspülen des Perlenrohres titriert wird.

Für diesen Zweck muß die in das Perlenrohr aufzusaugende vierfach mit Wasser verdünnte Perhydrollösung neutral reagieren, weshalb man früher einen Tropfen neutralen Indikators (Methylrot) (sieh Mikro-*Kjeldahl*) zusetzt und wenn nötig mit der entsprechenden Lauge auf „Kanariengelb" als Neutralpunkt einstellt. Nach der Verbrennung wird das Perlenrohr in ein reines, ausgedämpftes und sorgfältig gereinigtes Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas mit möglichst kohlensäurefreiem ausgekochtem Wasser ausgespült und noch eine Spur Indikator zugesetzt. Der Einfachheit halber benützt man als Titerflüssigkeit die beim Mikro-*Kjeldahl* verwendete $^1/_{70}$-n-NaOH-Lösung. Man titriert, da das Methylrot die Erscheinung der Nachrötung zeigt, bis zum Bestehenbleiben der kanariengelben Färbung. Ein Kubikzentimeter einer $^1/_{70}$-n-Lösung entspricht 0·2291 *mg* Schwefel. Die Multiplikation der bei der Titration verbrauchten, mit einer Genauigkeit von zwei Dezimalen anzuschreibenden Kubikzentimeter $^1/_{70}$-n-NaOH mit dem Faktor 0·2291 ergibt somit die Menge des in der Substanz vorhandenen Schwefels in Milligrammen.

Die Bestimmung des Phosphors.

Die Bestimmung des Phosphors in kleinen Mengen organischer Substanzen beruht auf der Oxydation und Überführung des Phosphors durch oxydierende Schmelzen in Phosphorsäure und Fällung derselben als Ammonium-Phosphormolybdat unter ganz bestimmten Bedingungen. Die Fällung in dieser Form ist besonders günstig, weil die dabei zur Wägung gebrachten Niederschläge das 28fache Gewicht des darin enthaltenen Phosphorpentoxyds oder rund das 60fache Gewicht des Phosphors haben. Die Zusammensetzung des gelben Ammonium-Phosphormolybdatniederschlages ist zwar nicht genau bekannt, doch erhält

man, wie *v. Lorenz*[1]) gezeigt hat, bei Anwendung annähernd gleicher Mengen von Reagentien und bei gleicher Arbeitsweise immer Niederschläge von gleicher Zusammensetzung. Man kann daher durch Bestimmung der Phosphorsäure in anorganischen Salzen mit genau bekanntem Phosphorsäuregehalt nach der Molybdatmethode leicht einen empirischen Faktor, den Phosphorsäure- beziehungsweise Phosphorfaktor ermitteln, um dann mit Hilfe desselben das Gewicht der im Ammonium-Phosphormolybdatniederschlag enthaltenen Phosphormenge zu erhalten. *Lorenz* wählte zur Ermittlung des Phosphorsäurefaktors das primäre Ammoniumphosphat $(NH_4)H_2PO_4$ und das primäre Kaliumphosphat KH_2PO_4, da diese Salze ohne Kristallwasser kristallisieren und bei 110° getrocknet werden können. Ich nahm wegen seiner leichten Erhältlichkeit das sekundäre Natriumammoniumphosphat $(NH_4)NaHPO . 4H_2O$ (209 . 31) mit 33·92% P_2O_5, das allerdings mit Kristallwasser kristallisiert, aber doch auch durch mehrmaliges Umkristallisieren vollkommen rein mit bestimmtem Kristallwassergehalt erhalten werden kann. Bei Einhaltung der später angegebenen Arbeitsweise ermittelte ich hierbei als Phosphorsäurefaktor die Zahl 0·03326 und demnach als Phosphorfaktor 0·014524: das ist jene Zahl, mit welcher das Gewicht des erhaltenen Ammonium-Phosphormolybdatniederschlages multipliziert werden muß, um das Gewicht der darin enthaltenen Phosphormenge zu erhalten. Aus der Berechnung dieses Faktors ergibt sich, daß der Ammonium-Phosphormolybdatniederschlag ungefähr der Zusammensetzung $(NH_4)_3PO_4 . 14MoO_3$ entspricht, daß aber ein ganz geringer Teil desselben in Lösung bleibt.

Erfordernisse: Die Zerstörung der organischen Substanz und Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure läßt sich am besten durch Erhitzen und Schmelzen der Verbindung mit oxydierenden Zusätzen durchführen. Vielfach wird es genügen, die Substanz im Platinschiffchen mit Soda und Salpeter zu mischen, zu überschichten und im Sauerstoffstrom zu erhitzen. Dies erfolgt in einem ungefähr 150 *mm* langen, 10 *mm* weiten Jenaer Hartglasrohr, von dem das eine Ende zu einer weiten Kapillare ausgezogen und rechtwinkelig nach aufwärts gebogen ist. Die zur Fällung der Phosphorsäure und zum Auswaschen des Niederschlages erforderlichen Reagentien sind:

1. Sulfatmolybdänreagens: 50 *g* Ammoniumsulfat werden mit 500 cm^3 Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·36 in einem Literkolben übergossen und gelöst. Ferner werden 150 *g* zerkleinertes Ammoniummolybdat in einer Porzellanschale mit 400 cm^3 siedend heißem Wasser versetzt und durch Umrühren in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen gießt man diese in dünnem Strahl unter Umrühren in die erste Lösung und füllt zum Liter auf. Nach zweitägigem Stehen filtriert man das fertige Reagens in eine Flasche aus braunem Glas und bewahrt es gut verschlossen an einem dunklen und kühlen Ort auf.

[1]) Die landwirtschaftliche Versuchsstation (1901) 183—200; Zeitschrift für analytische Chemie **46** (1907), 192; **51** (1912), 161.

2. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure: Man gibt 30 cm^3 Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1·84 zu einem Liter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·19—1·21. Diese erhält man durch Vermischen von 557 cm^3 Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·40 mit 500 cm^3 Wasser.

3. 2%ige wässerige Lösung von reinem Ammoniumnitrat: Wenn die Lösung nicht schon schwach sauer reagiert, ist sie mit einigen Tropfen Salpetersäure pro Liter anzusäuern.

4. Reiner 95%iger Alkohol.

5. Reiner, möglichst alkohol- und wasserfreier Äther, der beim Verdunsten keinen Rückstand hinterläßt und nicht alkalisch reagieren darf.

6. Reines Azeton, das keine über 60° siedende Anteile enthält und frei von Aldehyd ist.

7. Reinste fein gepulverte kalzinierte Soda und reinstes fein gepulvertes Kaliumnitrat im Mischungsverhältnis 1 : 1 für die oxydierende Schmelze.

Für die Bestimmung wägt man gewöhnlich 2—5 *mg* Substanz in ein Platinschiffchen, wie es für die C-H-Bestimmung in Gebrauch ist, ein, setzt einen Überschuß des Soda-Salpetergemisches zu, mischt mit einem kurzen Platindraht mit Öse, den man dann in das Schiffchen legen kann, sorgfältig durch und bedeckt noch mit dem Oxydationsgemisch. Nach Einführen des Schiffchens in das Verbrennungsröhrchen, das man in passender Höhe horizontal in eine Stativklemme einspannt, schaltet man einen langsamen Sauerstoffstrom ein und beginnt mit dem Erhitzen vor dem Schiffchen, d. h. man verschiebt den Bunsenbrenner entgegen der Richtung des Gasstromes. Nachdem man anfangs zur Vermeidung einer plötzlichen Verpuffung vorsichtig erhitzt hat, glüht man schließlich die Stelle des Rohres, an der sich das Schiffchen befindet, heftig, um das Oxydationsgemisch zum Schmelzen zu bringen. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen in einem kleinen Reagenzglas mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und die Lösung quantitativ durch ein Filterchen in das mit Schwefelchromsäure und Wasser gereinigte Fällungsgefäß filtriert, einem dickwandigen weiten Reagenzglas, wie es bei der Halogenbestimmung in Verwendung steht. Falls während der Verbrennung von der Schmelze etwas in das Rohr verspritzt ist, wird auch dieses mit heißer verdünnter Salpetersäure ausgespült. Bei schief gehaltenem Verbrennungsröhrchen können die verspritzten Anteile leicht in Lösung gebracht und die Lösung durch die Kapillare austropfen gelassen werden.

Das Filtrat wird mit 2 cm^3 schwefelsäurehaltiger Salpetersäure versetzt, wenn nötig mit Wasser auf 15 cm^3 ergänzt und im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Entfernung aus dem Wasserbad schwenkt man hierauf die heiße Lösung um, gießt in die Mitte derselben 10 cm^3 Sulfat-Molybdänreagens, läßt das Gefäß drei Minuten ruhig stehen und schwenkt dann wieder eine halbe Minute kräftig um. Den gelben Niederschlag läßt man mindestens eine Stunde sich absetzen, bevor man an das Absaugen geht.

Für das Absaugen ist das Halogenfilterröhrchen sehr geeignet. Es wird zuerst mit Ammoniak behandelt, um etwa von einer früheren Bestimmung auf dem Filter befindlichen Ammonium-Phosphormolybdatniederschlag in Lösung zu bringen, dann mit Wasser, heißer verdünnter Salpetersäure und wieder mit Wasser gewaschen und schließlich das Wasser durch Alkohol und Äther oder durch Azeton[1]) verdrängt. Das Filterröhrchen stellt man nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und trockenem Rehlederläppchen auf mindestens eine halbe Stunde in einen Exsikkator, der kein Trocknungsmittel enthalten soll und an der Wasserstrahlpumpe gut evakuiert wird.

Das erst unmittelbar vor dem Absaugen aus dem Exsikkator genommene Filterröhrchen wird sofort auf die Wage gelegt und die Zeit von der Entnahme aus dem Exsikkator bis zur Wägung genau notiert. Man wäge am besten nach 3—5 Minuten, ohne die Gewichtskonstanz des Röhrchens abzuwarten; denn bis zur Erreichung derselben müßte man, wie schon bei der Halogenbestimmung erwähnt wurde, eine halbe Stunde warten. Da aber hier der ungewöhnliche Fall vorliegt, daß ein Niederschlag gewogen wird, der rund 69mal so schwer ist als das zu bestimmende Element, so braucht die Wägung nur mit einer Genauigkeit von 0·05—0·1 *mg* vorgenommen zu werden, wozu sogar jede analytische Wage ausreicht, die eine Genauigkeit von 0·1 *mg* zuläßt. Wenn nach dem Absaugen des Niederschlages die Wägung unter denselben Bedingungen vorgenommen wird, macht man keinen das Resultat irgendwie beeinflussenden Fehler. Außer der Zeitersparnis hat das rasche Wägen sogar den Vorteil, daß sich dann auch die Hygroskopizität des Ammonium-Phosphormolybdats nicht bemerkbar macht.

Den Niederschlag bringt man wie einen Halogensilberniederschlag mit der automatischen Absaugevorrichtung auf die Filterschichte. Nach dem Absaugen der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit wäscht man denselben mit der 2prozentigen Ammoniumnitratlösung aus und senkt erst jetzt das Heberrohr bis auf den Boden des Reagenzglases. Nach dem Nachwaschen mit Ammoniumnitratlösung werden durch abwechselndes Abspülen der Gefäßwände mit Ammoniumnitratlösung und Alkohol aus einer Spritzflasche die letzten Spuren von Niederschlag auf das Filter gebracht. Nach Abnehmen des Heberrohres füllt man das Filterröhrchen zweimal mit Azeton (oder einmal mit Alkohol und zweimal mit Äther), worauf es aus der Absaugevorrichtung entfernt, abgewischt und in den Exsikkator gebracht wird. Nach dem Evakuieren desselben bleibt das Filterröhrchen mindestens eine halbe Stunde im luftverdünnten Raum und wird hierauf unter denselben Bedingungen wie das leere Röhrchen wieder höchstens mit einer Genauigkeit von 0·05—0·1 *mg* gewogen. Durch Multiplikation der erhaltenen Gewichtsmenge Ammonium-Phosphormolybdat-

[1]) Nach *Neubauer* und *Lücker*, Zeitschrift f. anal. Chemie **51** (1912), S. 164 ist Azeton zur Verdrängung des Wassers aus dem Niederschlag dem Äther vorzuziehen.

niederschlages mit dem Faktor 0·014524 erhält man das Gewicht des in der angewendeten Substanz enthaltenen Phosphors in Milligrammen.

Diese Methode der Phosphorbestimmung ist sehr einfach, genau und rasch ausführbar. Eine Bestimmung ist bequem in einer Stunde zu beenden, die Resultate stimmen bei genauer Einhaltung der Bedingungen innerhalb eines Zehntelprozentes überein.

Auch Arsenbestimmungen werden sich nach dieser Methode ausführen lassen, falls es gelingt, das Arsen der organischen Verbindung durch oxydierende Zusätze in Arsensäure überzuführen.

Die mikroanalytische Bestimmung des Arsens.

Arsen läßt sich durch Oxydation der organischen Substanz mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr quantitativ in Arsensäure überführen. Diese wird mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumarseniat gefällt, in den Mikro-Neubauertiegel filtriert und nach dem Glühen als Magnesiumpyroarseniat zur Wägung gebracht.

5—10 *mg* der zu analysierenden Substanz werden in eine auf 0·002 *mg* genau gewogene, 30—40 *mm* lange und 1—2 *mm* weite, beiderseits offene Kapillare in der Weise eingefüllt, daß man diese in die auf einem Uhrglas befindliche, fein zerriebene Substanz vorsichtig hineindrückt und allenfalls noch mit einem Glasfaden nachstopft. Hat man genügend Substanz hineingepreßt, so klopft und wischt man die Kapillare gut ab und wägt sie neuerdings auf Tausendstel Milligramm genau. Nun läßt man die derart beschickte und gewogene Kapillare, indem man sie mit einer Pinzette anfaßt, ziemlich senkrecht in die schon vorher vorbereitete Bombenröhre hineinfallen.

Diese erzeugt man aus sorgfältig gereinigtem und gewaschenem Weich- oder Hartglas von 10 *mm* äußerem Durchmesser und 1—1·5 *mm* Wandstärke in einer Länge von 150—200 *mm*, indem man das eine Ende zu einer runden gleichmäßigen Kuppe zuschmilzt. Nach dem Einbringen der mit Substanz gefüllten Kapillare in die Bombenröhre läßt man bei schief gehaltener Röhre unter Drehen etwa 0·5—1 cm^3 konzentrierte Salpetersäure zufließen, um allenfalls im oberen Teil der Röhrenwand haftende Substanzteilchen hinunterzuspülen, schmilzt die Bombe vor der Gebläseflamme unter Bildung einer langen, gleichmäßig dicken Kapillare zu und läßt in der rußenden Flamme erkalten.

Die geschlossene Bombe wird nun je nach der leichteren oder schwereren Oxydierbarkeit der Verbindung in einem kleinen möglichst schiefgestellten Schießofen, wie solche in sorgfältiger Ausführung der Universitätsmechaniker Anton Orthofer, Graz, liefert, mehrere Stunden auf 250—300° erhitzt. Nach dem Auskühlen öffnet man die Bombe am

besten durch Abschneiden ihrer Spitze mit dem Glasmesser und sprengt nachher das obere Drittel der Röhre vorsichtig ab, indem man wohl darauf achtet, daß nicht etwa Glassplitter in die Röhre fallen.

Den Röhreninhalt spült man quantitativ in eine Glasschale von 30 bis 40 *cm*³ Inhalt, spült auch die Kapillare und den abgesprengten Teil der Bombe sorgfältig ab und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 3—4 *cm*³ Ammoniak gelöst, in der Hitze mit 1 *cm*³ Magnesiamixtur (5·5 *g* kristallisiertes Magnesiumchlorid, 10·5 *g* Ammoniumchlorid in 100 *cm*³ Wasser) versetzt und dadurch die Arsensäure als Magnesiumammoniumarseniat gefällt. Da sich dieses anfangs amorph ausscheidet, muß man mindestens 6, manchmal sogar 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen, bis der Niederschlag kristallinisch geworden ist. Ist der Niederschlag nämlich amorph, so macht das Filtrieren große Schwierigkeiten.

Der Niederschlag wird nun in der Weise, wie dies bei der Schwefelbestimmung ausführlich beschrieben ist, unter Zuhilfenahme des Federchens in den gewogenen Mikro-Neubauertiegel filtriert, mit 3%igem Ammoniak nachgewaschen und die letzten Reste des Niederschlages in der schon bekannten Weise durch abwechselnde Anwendung von 3%igem Ammoniak und Alkohol in den Tiegel gebracht. Dann nimmt man den Tiegel aus der Absaugevorrichtung, versieht ihn mit Schutzkappe und Deckel, stellt ihn auf einen Platintiegeldeckel und glüht heftig. Der so erhaltene Niederschlag von Magnesiumpyroarseniat enthält noch Magnesiumsalz inkludiert und muß deshalb mehrmals mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen werden. Nach abermaligem scharfen Ausglühen wird der Tiegel auf einen Kupferblock gestellt und kann nach 10 Minuten gewogen werden. Nochmaliges Waschen bewirkt meist nur mehr eine Gewichtsabnahme von 0·01 *mg*.

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man bei Einhaltung mäßiger Vorsicht Zahlen, welche von den theoretisch berechneten höchstens um 0·2% abweichen.

Die Bestimmung von Metallen in Salzen.

Diese Bestimmungen lassen sich mikroanalytisch sehr einfach und rasch ausführen. Liegen Platin-, Gold- oder Silbersalze, ferner Kupfer- oder Eisensalze vor, so lassen sich die Metalle zugleich mit der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes oder des Halogens oder des Schwefels, da sie im Schiffchen als Metalle, beziehungsweise als Metalloxyde zurückbleiben, durch Zurückwägen des Schiffchens mit großer Genauigkeit bestimmen. Nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Halogen erhält man besonders bei Platinsalzen etwas zu niedrige Werte für Platin, weil das sich in geringer Menge bildende Platinhalogenid in der Hitze

flüchtig ist. Bei Kupfer- und Eisensalzen hat man die Verbrennung vorsichtig zu leiten, damit es nie zur Reduktion zu Metall und dann zur Legierung mit dem Platin kommt.

Für die Bestimmung von Kalium, Natrium, Magnesium, Kalzium, Barium, Kobalt und Nickel, die als Sulfate zur Wägung gebracht werden können, bedient man sich eines Mikro-Platintiegels von 13—14 *mm* Höhe, 11 *mm* oberem und 9 *mm* unterem Durchmesser mit Deckel. Die in den Tiegel gewogene Substanz (2—5 *mg*) wird mit zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, mit dem mitgewogenen Deckel bedeckt auf ein größeres Platinblech (Tiegeldeckel) gestellt und nun das Abrauchen der Schwefelsäure — und das ist die einzige Arbeit, die einige Übung erfordert — in der Weise vorgenommen, daß man mit der entleuchteten steifen Flamme eines Bunsen- oder noch besser Meckerbrenners, den man in der Hand hält, den Deckel des Mikrotiegels immer nur kurze Zeit (2—3 Sekunden) mit Unterbrechung von oben her erhitzt. Bei richtigem Arbeiten darf dabei das Salz nicht bis an den Rand des Tiegels emporkriechen und der Deckel nicht ankleben, weil dies unbedingt Verluste zur Folge hat. In kurzer Zeit ist die überschüssige Schwefelsäure entfernt, worauf man, falls noch viel Kohle vorhanden ist, noch einmal mit einem Tropfen Schwefelsäure abraucht. Schließlich erhitzt man die Platinunterlage von unten vorsichtig mit einem Bunsenbrenner. Bei Natrium- und Kaliumbestimmungen bringt man nach dem Abrauchen zur Umsetzung der primären in die sekundären Sulfate ein Körnchen reines Ammoniumkarbonat in den Tiegel und erhitzt dann von unten. Zur raschen Abkühlung stellt man den Tiegel mittels einer Platinspitzenpinzette auf einen Kupferblock im Handexsikkator, hierauf auf einen zweiten Kupferblock und kann auf diese Weise schon nach 5 Minuten wägen. Durch abermaliges vorsichtiges Erhitzen, allenfalls nochmaliges Abrauchen mit Schwefelsäure prüft man auf Gewichtskonstanz.

Die Bestimmung von Blei, das ebenfalls als Sulfat gewogen werden kann, bereitet beim Abrauchen mit Schwefelsäure allein einige Schwierigkeiten: die sich abscheidende Kohle kann nämlich Reduktion des Sulfates und dadurch Verluste und eine Schädigung des Tiegels bewirken. Daher gibt man zur Oxydation der organischen Substanz außer der Schwefelsäure auch einen Tropfen konzentrierte Salpetersäure in den Platintiegel und setzt so lange Salpetersäure zu, bis sich beim Eindampfen der Rückstand nicht mehr dunkel färbt. Dann wird die Schwefelsäure verjagt, noch einmal mit Schwefelsäure abgeraucht und von unten vorsichtig erhitzt.

Chromsalze wägt man in ganz kleine Porzellantiegel ein, verascht vorsichtig und glüht dann den Tiegel heftig, um die Kohle vollkommen zu verbrennen. Für die Wägung ist zu beachten, daß bei Verwendung von Porzellantiegeln die Auskühlungszeit bedeutend länger braucht und die Gewichtskonstanz erst nach einer halben Stunde erreicht wird. Das Chrom kommt als Oxyd zur Wägung.

Die Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppen nach Zeisel (Mikro-Zeisel).

Diese für die Konstitutionsermittlung oft sehr wichtigen Bestimmungen wurden makroanalytisch nicht allzuhäufig ausgeführt, weil man die für eine solche Bestimmung erforderliche Zeit und Mühe scheute. Das mikroanalytische Verfahren ist glücklicherweise sehr einfach und erfordert so wenig Zeit, daß sich jedermann leicht dazu entschließen wird. Außerdem sind die Ergebnisse mindestens ebenso genau, wie in der Makroanalyse. Die Methode beruht auf der Überführbarkeit des Methyls der CH_3O-Gruppe durch siedende Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl, Absorption desselben in alkoholischer Silbernitratlösung und Bestimmung des Jods in dem auf Zusatz von Wasser entstehenden Jodsilber.

Der Mikro-Methoxyl-Destillationsapparat (Fig. 236) besteht aus dem Siedekölbchen *SK* von 3—4 *cm*³ Inhalt mit einem seitlichen schräg angesetzten Gaseinleitungsrohr *A*, in das zur Querschnittverengung ein Glasstab eingeschoben werden kann. Das sich oben umbiegende Siederohr *SR* des Kölbchens geht in die Waschvorrichtung *W* über, deren untere Mündung durch einen Kork zu verschließen ist. An diese ist seitlich das etwas konvex nach oben gebogene Gasableitungsrohr angesetzt, an welches ein langes vertikales Rohr *E* angeschmolzen ist. Der kurze, über der Ansatzstelle befindliche Teil desselben besitzt zwei verengte Stellen, um dort für die Bestimmung den Verschluß mit einem Wassertropfen und Kork auch für Jodmethyldämpfe absolut dicht herstellen zu können. Für das Einspannen des Apparates in eine Stativklemme versieht man das an die Waschvorrichtung sich anschließende Gasableitungsrohr mit einem durchbohrten Kork, der in zwei Hälften zerschnitten wird, die dann über dem Röhrchen zusammengebunden werden. Die Vorlage *B* besteht aus einem Reagenzglas, dessen unterer Teil in einer Länge von 50 *mm* nur einen Durchmesser von 7—8 *mm* hat, während der obere Teil bauchig erweitert ist. Die Erfahrung hat gezeigt, daß diese einzige Vorlage für die quantitative Absorption von Jodalkyl genügt. Zum Absaugen und Wägen des Jodsilberniederschlages bedient man sich des Halogenfilterröhrchens.

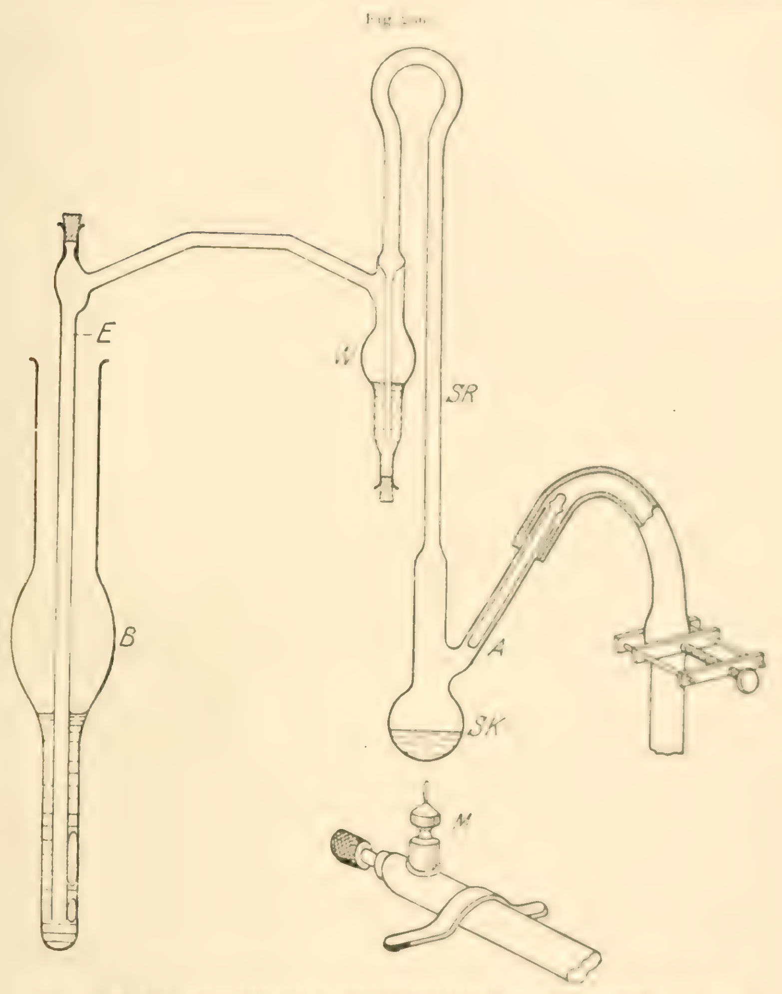
An Reagentien sind erforderlich: 1. Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmung nach *Zeisel* vom spez. Gew. 1·7, die von den Firmen Merck (Darmstadt) und Kahlbaum (Berlin) für diese Zwecke in größter Reinheit geliefert wird. Die Säure ist zur Vermeidung starker Jodausscheidung vor Licht geschützt aufzubewahren. Ausnahmsweise wird man genötigt sein, eine Säure vom spez. Gew. 1·96 anzuwenden, wenn es sich um Substanzen handelt, die sich bei der Abspaltung der Methoxylgruppen sehr resistent verhalten.

2. Eine 4%ige alkoholische Silbernitratlösung. 20 *g* kristallisiertes Silbernitrat löst man in 500 *g* 95%igem Alkohol und kocht einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Darauf läßt man durch mehrtägiges Stehen das infolge Reduktion ausgeschiedene fein verteilte Silber sich absetzen und bewahrt die Lösung in einer dunklen Flasche auf.

3. Roter Phosphor. Das Handelspräparat muß gereinigt werden, indem es auf dem siedenden Wasserbad eine halbe Stunde lang mit ammoniakalischem Wasser digeriert, hierauf abgesaugt, gründlich mit Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen wird. Der rote Phosphor wird stets

unter Wasser in einer weithalsigen Glasstöpselflasche aufbewahrt. Vor Gebrauch wird das darüberstehende Wasser abgegossen und im frischen Wasser der Phosphorschlamm aufgeschüttelt. Nach eintägigem Stehen be-

Fig. [illegible]



Mikro-Methoxylbestimmungsapparat [illegible]
M Mikrobrenner, SK Siedekölbchen mit aufsteigendem Steigrohr SR und seitlichem Ansatzröhrchen A, in seinem Innern befindet sich das [illegible]; ist der Verbindungsschlauch mit Quetschhahn [illegible]. W [illegible], E Einleitungsrohr, B kugelige [illegible].

merkt man vor dem Wasserwechsel immer wieder einen schwachen Geruch nach Phosphorwasserstoff.

4. Essigsäureanhydrid und Phenol[1], die als Lösungsmittel für die entmethoxylierte Substanz der Jodwasserstoffsäure zugesetzt werden. Hier-

[1]) Monatshefte f. Chemie 33, S. 1165 (1912); 34, S. [illegible] (1913).

für muß besonders das Phenol sehr sorgfältig auf Reinheit geprüft werden, da unreines Phenol unter Umständen im blinden Versuch einen Jodsilberniederschlag liefert.

Die zu analysierende Substanz wird in einer Menge von 3—4 *mg* in ein Stanniolhütchen eingewogen. Dieses erzeugt man aus einem quadratischem Stück dünnen Stanniols von 12—15 *mm* Seitenlänge, dessen Ecken zur Verminderung der Zinnmenge noch abgeschnitten werden. Das dadurch entstehende Achteck oder die kreisrunde Scheibe formt man über einem flach abgeschnittenen Glasstab von 5 *mm* Durchmesser, dessen Rand abgelaufen ist, durch Zusammenrollen zwischen den Fingern zu einem Hütchen mit flachem Boden. Nach Abnahme desselben vom Glasstab durch vorsichtiges Drehen wird es leer gewogen, wobei es höchstens ein Gewicht von 20 *mg* zeigen darf, da die Konzentration der Jodwasserstoffsäure durch größere Zinnmengen wesentlich herabgesetzt wird. Nach dem Einfüllen der Substanz bestimmt man vor dem Verschließen des Hütchens beiläufig das Gewicht, um nicht zu viel oder zu wenig einzuwägen, verschließt dann das Hütchen durch Zusammendrücken des Stanniols zwischen den Fingern und wägt nach kurzer Wartezeit wieder genau.

Vor jeder Bestimmung wird der Methoxylapparat gewaschen und darnach das Siedekölbchen mit dem Gaszuleitungsrohr und aufsteigendem Siederohr an der Pumpe durch Erwärmen unter Luftdurchsaugen getrocknet. Dies ist nötig, damit die Jodwasserstoffsäure durch das beim Ausspülen im Kölbchen zurückbleibende Wasser nicht verdünnt wird. Zuerst wird die Waschvorrichtung mit einer Phosphorsuspension, die nicht zu viel Phosphor enthalten soll, bei schief gehaltenem Apparat mittels eines ausgezogenen Glasröhrchens gefüllt. Hierauf reinigt man das vertikale Gasableitungsrohr *E* und die Vorlage *B*, indem man das vertikale Rohr des Methoxylapparates mehrmals in die mit heißer Schwefelchromsäure gefüllte Vorlage taucht. Nach dem Abspülen des Rohres außen und innen mit Wasser und Alkohol wird an dessen oberer Öffnung der Wasserverschluß angebracht, indem man aus einer Spritzflasche einen Tropfen Wasser auf die Öffnung bringt und sofort einen Kork darauf gibt, ohne daß eine größere Luftblase zwischen Wassertropfen und Kork bleibt. Die Vorlage wird nach dem Ausspülen mit Wasser und Alkohol mit der alkoholischen Silbernitratlösung soweit gefüllt, daß das Niveau etwas über den verjüngten Teil reicht. Den Methoxylapparat spannt man in eine Stativklemme und senkt ihn so weit, daß das vertikale Rohr bis auf den Boden der in einem Becherglas auf dem Tisch stehenden Vorlage reicht, um die aufsteigenden Gasblasen flach zu drücken und dadurch reichliche Berührung mit der Silbernitratlösung und völlige Absorption der Jodmethyldämpfe zu erzielen.

In das Siedekölbchen füllt man mittels eines ausgezogenen Glasröhrchens durch das schräge Ansatzrohr *A* 1·5—2 cm^3 Jodwasserstoffsäure, gibt dann mehrere Tropfen Essigsäureanhydrid oder einige Kristalle Phenol oder manchmal auch beides zu und bringt schließlich die Substanz ein.

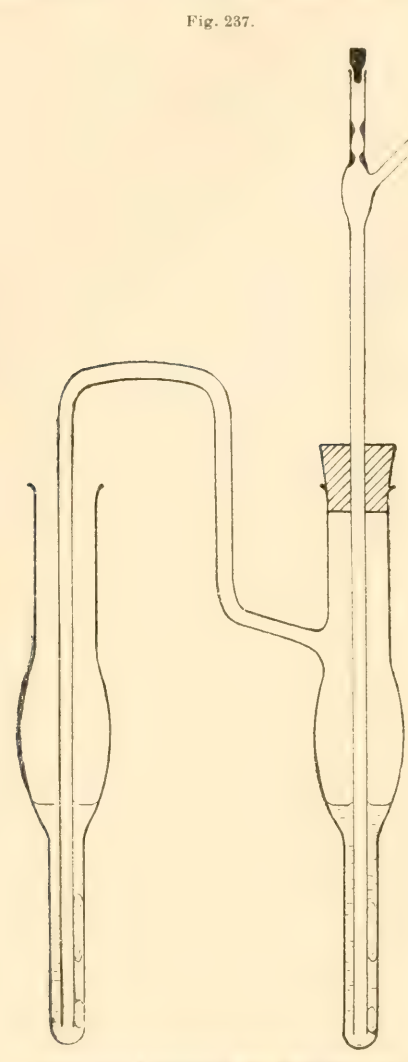
worauf man sofort den Glasstab in das Ansatzröhrchen schiebt und über dieses den Schlauch zum Kohlensäureapparat zieht. Am Schlauch ist ein Schraubenquetschhahn angebracht, mit dem man zu Beginn die Stromgeschwindigkeit so einstellt, daß nie mehr als zwei Blasen auf einmal in der Silberlösung aufsteigen. Zur feinen Regulierung ist es von Vorteil, in das Schlauchlumen an die Stelle, über welcher der Quetschhahn angebracht wird, etwas Watte oder einige Bindfadenstücke einzuschieben. Sobald eine regelmäßige Stromgeschwindigkeit eingestellt ist, stellt man einen Mikrobrenner (Dackelbrenner) mit kleingedrehter Flamme unter das Siedekölbchen in einer Entfernung von 15—20 *mm*. Infolge der Erwärmung wird die Stromgeschwindigkeit größer. Die Quetschhahnstellung darf aber deshalb nicht geändert werden; denn sobald die Jodwasserstoffsäure ins Sieden geraten ist, wird die Stromgeschwindigkeit wieder regelmäßig. 3—4 Minuten nach Beginn des Siedens scheidet sich in der vorgelegten Silberlösung plötzlich eine milchige Trübung eines feinflockigen weißen Niederschlages aus, der sich bis zur 10. Minute immer noch vermehrt und allmählich grobflockig wird. Zur Gewinnung der letzten Anteile von Jodmethyl läßt man die Destillation noch weiter in Gang, bis seit Beginn des Siedens 20—25 Minuten verflossen sind. Die Jodwasserstoffsäure soll während des Versuches lebhaft, aber doch nur so stark sieden, daß es gerade nicht zum Überdestillieren in die Waschvorrichtung kommt. Nur bei Substanzen, bei denen die Abspaltung der CH_3O-Gruppen schwierig und langsam erfolgt, was man daran erkennt, daß sich der Niederschlag in der Vorlage ganz allmählich in glitzernden Kristallen ausscheidet, muß man die Destillation noch länger gehen lassen.

Zur Beendigung des Versuches drosselt man den Kohlendioxydstrom, hebt den Methoxylapparat mit der Stativklemme so hoch, daß das vertikale Rohr nur bis in die bauchige Erweiterung der Vorlage reicht, spült es außen mit Wasser ab, entfernt den Kork des Wasserverschlusses und spült in scharfem Strahl das vertikale Rohr auch innen aus. Sollten hierbei Jodsilberteilchen am Rohr haften bleiben, so wascht man abwechselnd mit Alkohol und Wasser ab oder bedient sich des Federchens. Jetzt erst nimmt man den Schlauch vom Ansatzrohr des Siedekölbchens und stellt den Kohlendioxydstrom ab. Die Vorlage, die durch die Waschwässer bis zur Hälfte der bauchigen Erweiterung gefüllt ist, versetzt man mit 5 Tropfen konzentrierter halogenfreier Salpetersäure und erwärmt sie im schwach siedenden Wasserbad bis zum Auftreten der ersten Siedeblasen, worauf man unter dem Strahl der Wasserleitung wieder auf Zimmertemperatur abkühlt. Ein Abdampfen des Alkohols zur quantitativen Gewinnung des Jodsilbers hat sich bei der Mikrobestimmung nicht als notwendig erwiesen.

Der Niederschlag, der nur ausnahmsweise einen für die Bestimmung nicht in Betracht kommenden Schönheitsfehler zeigt, indem er nämlich manchmal nicht rein gelb ist, wird nun in genau derselben Weise, wie dies bei der Halogenbestimmung beschrieben ist, mittels der automatischen

Absaugevorrichtung auf das Filterröhrchen abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Wägung erfolgt nur mit einer Genauigkeit von 0·01 *mg*.

Fig. 237.



Vorlage zur Ausführung der Methoxyl- und Methylimidbestimmungen unter Verwendung von Pyridin als Absorptionsmittel. (1/2 natürl. Größe.)

Die Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Verbindungen.

So wie in der Makroanalyse nach dem Verfahren von *Kirpal* und *Bühn*[1]), läßt sich das Methoxyl in schwefelhaltigen Verbindungen auch mikroanalytisch bestimmen. Die Absorption der Jodmethyldämpfe erfolgt hierbei in frisch destilliertem Pyridin, das aber nicht so rasch absorbiert, wie die alkoholische Silbernitratlösung, weshalb man zwei Vorlagen mit Pyridin anbringen muß. Die erste bauchige Vorlage, die an das vertikale Rohr des Methoxylapparates durch einen dicht schließenden Kork angesteckt ist, besitzt für diesen Zweck ein seitlich angesetztes Gaseinleitungsrohr, das in eine zweite Vorlage bis auf den Boden reicht (Fig. 237). Im übrigen ist die Versuchsanordnung gleich, die Versuchsdauer auch ungefähr 25 Minuten. Einige Minuten nach Beginn der Bestimmung ist eine Gelbfärbung des Pyridins in der ersten Vorlage bemerkbar. Zur Bildung eines Niederschlages kommt es dabei natürlich nicht und daher ist das Ende der Reaktion nicht erkennbar. Nach Beendigung des Versuches wird der Inhalt der Vorlage in eine gläserne Abdampfschale mit ebenem Boden entleert und mit Alkohol quantitativ ausgespült. Nach dem völligen Abdampfen des Alkohols wird der gelbbraune Rückstand, das Pyridinjodmethylat, in wenig Wasser gelöst und mit einem kleinen Tropfen 5%iger Kaliumchromatlösung als Indikator versetzt. Das Jod wird nun durch Titration mit $^{1}/_{100}$-n-Silbernitratlösung bestimmt, wobei man solange Silberlösung zutropfen läßt, bis die erste Spur

[1]) Monatshefte f. Chemie. **36**. S. 853 (1915).

eines schwach bräunlichen Farbentones für kurze Zeit bestehen bleibt. Die Erkennung dieses Farbentones erfordert einige Übung und ist besonders bei künstlicher Beleuchtung schwer wahrzunehmen. Man übt sich am besten durch Titration mit $^1/_{100}$-n-Natriumthiosulfatlösung, die man auch zum Zurücktitrieren verwendet.

Die $^1/_{100}$-n-Lösungen entnimmt man hier nicht den Quetschhahnbüretten, sondern Büretten mit Glashahn und fein ausgezogener Spitze; im übrigen sind sie gleich gebaut wie die für die Ammoniaktitration beim Mikro-*Kjeldahl* verwendeten.

Obwohl die Resultate ganz befriedigend sind, so bietet in diesem Falle die titrimetrische Methode gegenüber der gravimetrischen keine Vorteile, weil die Zeitdauer dadurch nicht gekürzt wird und weil auch bei schwefelhaltigen Verbindungen das gewichtsanalytische Verfahren angewendet werden kann, indem man statt der wässerigen Phosphorsuspension in die Waschvorrichtung des Methoxylapparates eine Suspension von rotem Phosphor in schwach angesäuerter 5%iger Kadmiumsulfatlösung einfüllt.

Die Pyridinmethode ist aber dann von Wert, wenn zu entscheiden ist, ob in einer Verbindung nur Methoxyl- oder auch Äthoxylgruppen vorhanden sind; denn Äthyljodid wird bei Zimmertemperatur von Pyridin nur sehr unvollständig absorbiert. Man ist daher in der Lage, aus einem Unterschied zwischen den auf gewichtsanalytischem Wege und auf titrimetrischem Wege gefundenen Analysenwerten zu entscheiden, ob alle durch die gravimetrische Methode ausgewiesenen Alkylgruppen auch wirklich Methylgruppen sind oder nicht.

Die quantitative Bestimmung der an Stickstoff gebundenen Methyl- und Äthylgruppen.

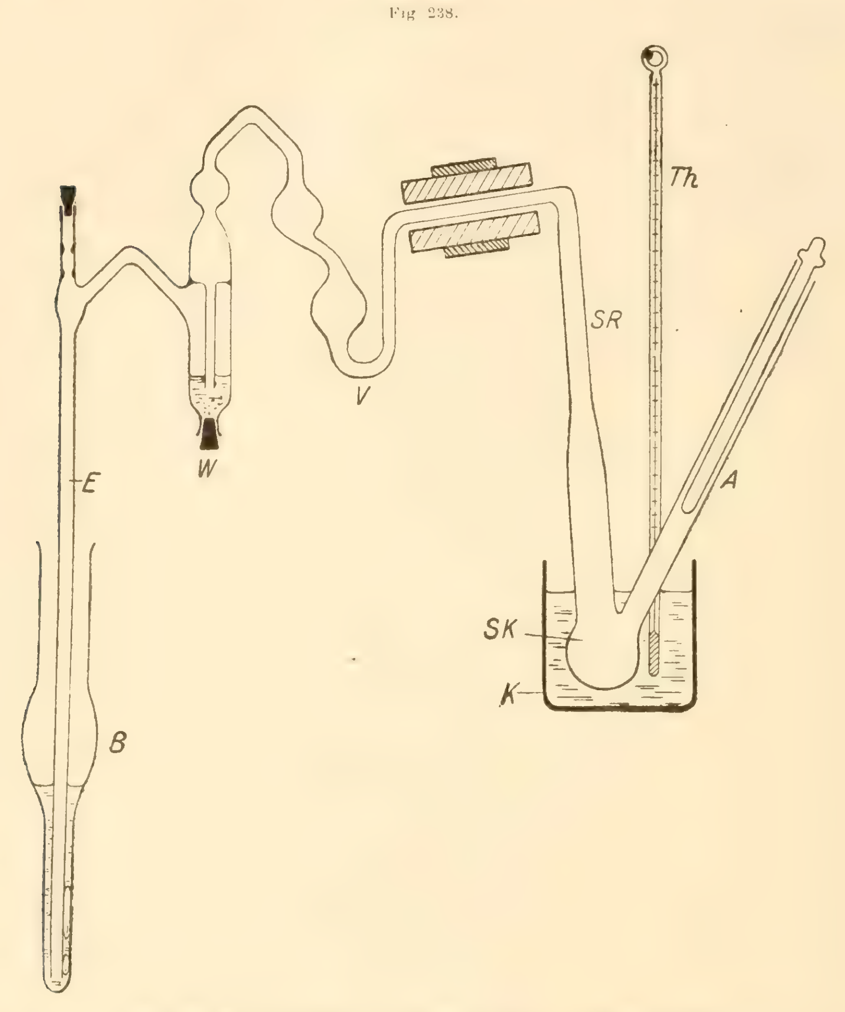
Die mikroanalytische Bestimmung der an Stickstoff gebundenen Alkylgruppen beruht wie beim makroanalytischen Verfahren nach *Herzig* und *H. Meyer* auf der Abspaltung von Alkyljodid aus den Jodhydraten der am Stickstoff alkylierten Basen beim Erhitzen auf 200—300° nach der Gleichung:

$$R\,.\,N \begin{matrix} CH_3 \\ -J \\ H \end{matrix} = R:NH + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ J \end{matrix}$$

Der dazu verwendete Apparat (Fig. 258) besteht aus einem Siedekölbchen (K) von etwa 20 *mm* Durchmesser mit einem über dem kugeligen Anteil des Kölbchens schräg angesetzten Gaseinleitungsrohr *A* von 100—120 *mm* Länge. Das aus dem Kölbchen etwas schräg aufsteigende Siederohr *SR* hat einen Durchmesser von 6—7 *mm* und eine Länge von 150—160 *mm*. An das oben umbiegende Siederohr, das dann in einer Länge von 60 *mm* etwas gegen die Horizontale geneigt verläuft, schließt sich hier nicht die Waschvorrichtung an, sondern eine Vorlage *V* für die abdestillierende Jodwasserstoffsäure, aus zwei Teilen bestehend, um ein Verspritzen der Säure während des Destillierens zu vermeiden. Aus dieser Vorlage kann die abdestillierte Jodwasserstoffsäure für die zweite Destillation bequem zurückgesaugt werden. Daran schließt [illegible]

richtung *W*, die oben zwei bauchige Erweiterungen hat, um beim Zurücksaugen der Jodwasserstoffsäure die wässerige Phosphorsuspension aufzunehmen, ohne daß sie in die Vorlage *V* gelangt. Im übrigen ist der Apparat ebenso gestaltet wie der Methoxylapparat.

Fig. 238.



Apparat für die Methylimidbestimmung. (1/2 natürl. Größe.)
K Kupfertöpfchen gefüllt mit flüssigem Vaselin, dessen Temperatur mit dem Thermometer *Th* gemessen wird, *SK* Siedekölbchen, *SR* aufsteigende Siederohre, *V* Vorlage, *W* Waschvorrichtung, *E* Einleitungsrohre, *b* bauchige Eprouvette.

Um das Siedekölbchen möglichst gleichmäßig bis auf 320° erhitzen zu können und ein Springen desselben auch bei mehrmaliger Destillation zu vermeiden, bedient man sich eines Vaselinbades, da Vaselin ohne Gefahr bis 350° erhitzt werden kann, besonders wenn man aus frischem Vaselin durch längeres Erhitzen in einem großen Gefäß die leicht flüchtigen Bestandteile entfernt hat. Das Erhitzungsgefäß besteht aus einem gepreßten

Kupfertöpfchen *K* von 50 *mm* Durchmesser und 50 *mm* Höhe. Die Temperatur läßt sich durch ein in das Vaselin getauchtes Thermometer *Th* ziemlich genau bestimmen.

Für die Bestimmung wird der Apparat genau in derselben Weise gereinigt und hergerichtet wie der Methoxylapparat. In das Siedekölbchen bringt man außer der Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid auch einige Messerspitzen voll Ammoniumjodid (etwa die 10- bis 20fache Menge der angewendeten Substanz). Die Substanz wird in einer Menge von 3 bis 5 *mg* ebenfalls in ein Stanniolhütchen eingewogen. Der Kohlendioxydstrom wird wieder so eingestellt, daß in der vorgelegten alkoholischen Silbernitratlösung immer zwei Blasen aufsteigen. Das Erhitzen des Vaselinbades erfolgt mit einem kleingedrehten Bunsenbrenner langsam und vorsichtig, damit die Jodwasserstoffsäure nicht allzu rasch in die Vorlage destilliert. Enthält die zu analysierende Verbindung gleichzeitig auch Methoxylgruppen, so trübt sich die Silberlösung schon einige Minuten nach Beginn des Siedens und man hat zur quantitativen Bestimmung dieser Gruppen die Säure durch 25 Minuten gerade im Sieden zu erhalten, ohne sie überdestillieren zu lassen. Dann wechselt man die Vorlage und steigert erst jetzt die Temperatur allmählich. Bis gegen 220° ist die Jodwasserstoffsäure völlig überdestilliert. Nun erhöht man die Temperatur sehr langsam. Je nach der leichteren oder schwereren Abspaltbarkeit der Methylgruppen bei den verschiedenen Körpern kommt es bei Temperaturen zwischen 250 bis 280° zur Ausscheidung der Jodsilberdoppelverbindung in der Silberlösung. Da es sehr wichtig ist, die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, steigert man die Temperatur nur höchstens 60° über den Punkt, bei dem die erste Trübung aufgetreten ist, also in der Regel auf 280—290°. Die Temperatursteigerung ist dabei so zu leiten, daß die Bestimmung seit dem Abdestillieren der Jodwasserstoffsäure noch etwa **45 Minuten dauert.**

Um den Versuch zu beendigen, dreht man den Bunsenbrenner ab und läßt im Kohlendioxydstrom erkalten, bis die Temperatur des Vaselinbades auf 150° gesunken ist. Dann hebt man den Apparat hoch, spült das vertikale Gasableitungsrohr außen und innen mit Wasser, im Bedarfsfalle unter Anwendung von Alkohol und Federchen, ab und behandelt den Niederschlag genau so wie bei der Methoxylbestimmung. Da durch einmalige Destillation und Zersetzung die quantitative Abspaltung der Methylgruppen besonders bei Gegenwart mehrerer Alkylgruppen meist nicht gelingt, so muß die Operation wiederholt werden. Zu diesem Zweck bringt man die in der Vorlage befindliche Jodwasserstoffsäure durch vorsichtiges Ansaugen an dem Gaseinleitungsrohr wieder in das Siedekölbchen zurück und leitet die Bestimmung nach Vorlegen frischer Silberlösung genau so wie früher. Man erhält bei dieser zweiten Destillation und Zersetzung abermals eine Abscheidung der Jodsilberdoppelverbindung. Beträgt die dabei ausgeschiedene Jodsilbermenge mehr als 0·5% (ausgedrückt in Prozenten Methyl), so ist eine dritte Destillation erforderlich. Das Ende der Reaktion ist dann er-

reicht, wenn die bei einer Destillation erhaltene Niederschlagsmenge unter 0·5% beträgt. In den meisten Fällen wird dies schon bei der dritten Destillation erreicht sein.

Die Bestimmung der Methylgruppen nacheinander, wie dies in der Makroanalyse bei einzelnen schwach basischen Substanzen möglich ist, läßt sich mikroanalytisch nicht mit der nötigen Genauigkeit ausführen.

Die in der Makroanalyse von *Kirpal* und *Bühn* eingeführte Pyridinmethode habe ich auch hier ebenso, wie dies bei der Methoxylbestimmung geschildert ist, angewendet; sie hat aber hier größere Bedeutung zur Entscheidung der Frage, ob die auf gravimetrischem Wege erhaltenen Werte tatsächlich nur auf Methylgruppen zu beziehen sind, oder ob nicht etwa höhere Alkyljodide, zu deren Bildung es bei der hohen Zersetzungstemperatur unter Umständen kommt, mehr Methylgruppen vortäuschen; Pyridin absorbiert nämlich, wie schon erwähnt, nur Jodmethyl mit Leichtigkeit und quantitativ, während höhere Alkyljodide bei Zimmertemperatur nur zu einem geringen Teil zurückgehalten werden.

Modifikation der Methylimidbestimmung nach Edlbacher.

Da die aus Glas hergestellten Zersetzungskölbchen bei der hohen Temperatur, auf die sie erhitzt werden müssen, häufig an der Stelle springen, an welcher das seitliche Einleitungsrohr angesetzt ist, bedeutet es einen großen Fortschritt, daß über Anregung *S. Edlbachers* (Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 101, S. 280) das Erhitzungsgefäß selbst aus Quarz erzeugt werden kann, wodurch auch die Möglichkeit gegeben wurde, statt im Vaselinbad, welches bei 300° bereits stark raucht, im Sandbad zu erhitzen. Diese Modifikation ist übrigens schon seit längerer Zeit beim Apparat für die Makrobestimmung von *Herzig* selbst eingeführt.

Das Quarzkölbchen ist im neuen Apparat nach *Edlbacher* durch einen Schliff und zwei Federklemmen mit dem folgenden Teil des Apparates verbunden, der im allgemeinen dem *Pregl*schen Apparat gleicht, sich aber insoferne davon unterscheidet, als zwei Waschvorrichtungen hintereinander geschaltet sind, da nach den Erfahrungen *Edlbachers* eine mit einer Phosphorsuspension gefüllte Waschvorrichtung zur Absorption von Jodwasserstoffsäure nicht genügen soll. Die Phosphorsuspension scheint tatsächlich bei der Mikrobestimmung überflüssig zu sein, weil das Gefäß für die abdestillierte Jodwasserstoffsäure und deren Menge im Verhältnisse zur angewendeten Substanz ungleich größer sind als bei der Mikroanalyse; die derart vorgelegte Jodwasserstoffsäure muß demnach bei der Mikroanalyse ein vollkommenes Absorptionsmittel für übergehendes Jod darstellen. Statt einer wässerigen Phosphorsuspension füllt *Edlbacher* in die zwei Waschgefäße nur eine 5%ige Lösung von Cadmiumsulfat, um den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, der in der von ihm verwendeten Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1·95 reichlich enthalten war. Durch die Anbringung zweier mit einer Cadmiumsulfatlösung gefüllter Waschvorrichtungen wird die

Phosphorsuspension überflüssig und man erreicht vollkommene Absorption des HJ und des H_2S, der nach den Erfahrungen *Edlbachers* jetzt auch in der von E. Merck (Darmstadt) hergestellten Jodwasserstoffsäure reichlich enthalten ist.

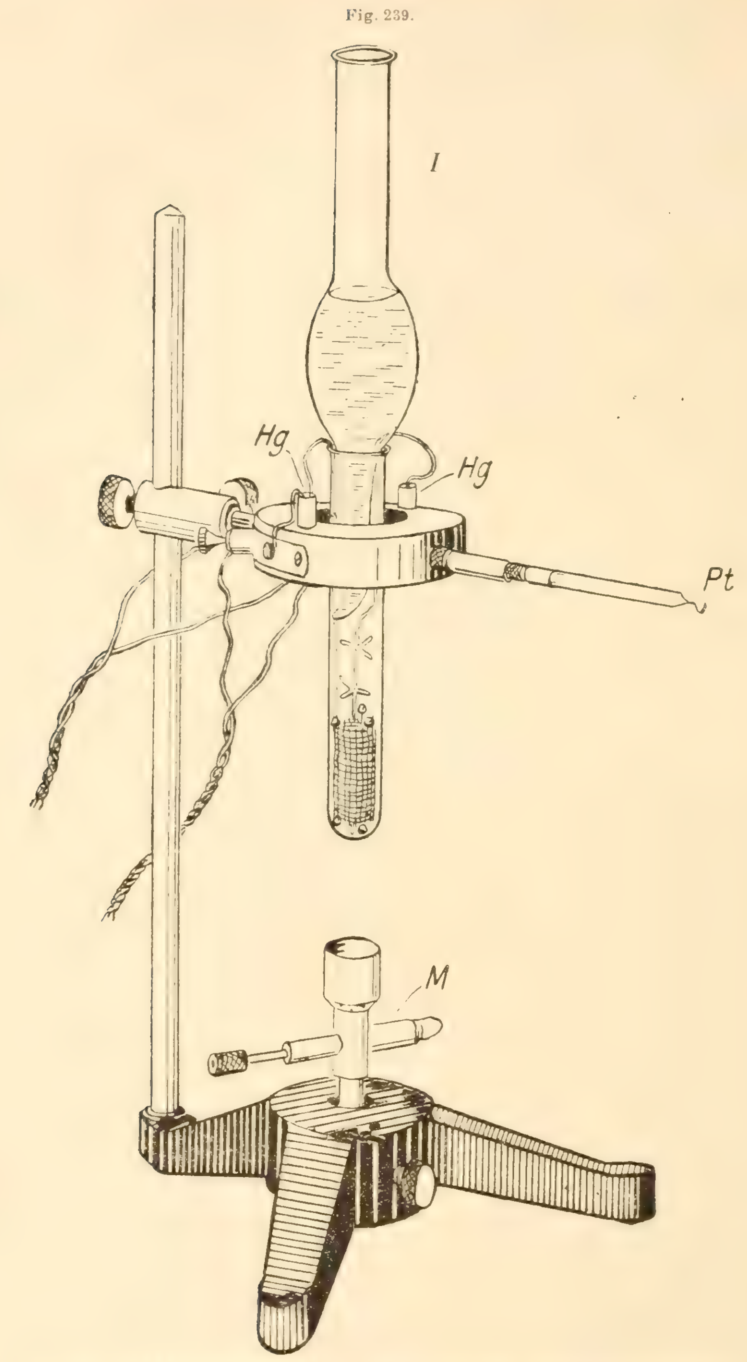
Edlbacher fand in seinen Versuchen nach dem Verfahren von *Pregl* und *Lieb* immer um 1—2 Prozent zu wenig Alkyl und meint, daß die richtigen Werte bei Anwendung einer Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1·7 und bei Anbringung einer mit einer wässerigen Phosphorsuspension gefüllten Waschvorrichtung auf einer Kompensation durch unabsorbiert durchgehenden HJ, bzw. durch Bildung von Jodzyan erhalten sein müßten. Dies kann nicht zutreffen, da wir in blinden Versuchen niemals nennenswerte Mengen eines Niederschlages erhielten und unsere Jodwasserstoffsäure bei der Destillation keinen nachweisbaren Schwefelwasserstoff abspaltete. Es soll jedoch ausdrücklich erwähnt werden, daß die nach unserem Verfahren erhaltenen Werte stets um 0·5—1% hinter den berechneten zurückblieben, was wohl damit erklärt werden kann, daß das bei 44° siedende Jodmethyl spurenweise in Wasser löslich ist.

Um die am Stickstoff gebundenen Alkyle abzuspalten, ist gewöhnlich eine zweimalige, manchmal auch eine dreimalige Destillation erforderlich, was immerhin mit einem großen Zeitaufwand verbunden ist. Es ist das Verdienst *Edlbachers*, gefunden zu haben, daß die Abspaltung von Alkylgruppen durch Zusetzen von 1—2 Tropfen einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Goldchlorid katalytisch derart beschleunigt wird, daß mit einer einmaligen Destillation auch unter Benützung einer Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1·7 und bei einer Temperatur von 300—360° nach 30 Minuten alles Alkyl abgespalten wird.

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers in kleinen Substanzmengen mit besonderer Berücksichtigung der Kupferbestimmung in Gemüsekonserven.

Der für die Mikroelektrolyse verwendete Apparat (Fig. 239) besteht aus einer an einem kleinen Stativ verstellbaren Haltevorrichtung für das Elektrolysengefäß, welches ein einfaches Reagenzrohr von 16 mm äußerem Durchmesser und 105 mm Länge darstellt. Die wichtigsten Teile der Apparatur sind die beiden Elektroden. Als **Kathode** dient eine zylindrische Netzelektrode aus Platin mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 30 mm, an welche ein über das Rohrende [illegible] mm vorragender und oben umgebogener starker Platindraht angeschweißt ist. Damit die Elektrode beim Herausziehen aus dem Elektrolysengefäß die Wand nicht berührt, sind am Netzzylinder oben und unten je drei Glastropfen angeschmolzen. Als **Anode** dient ein Platindraht von 130 mm Länge, dessen oberes Ende ebenfalls hakenförmig umgebogen ist und an dem im mittleren Teil übereinander zwei Y-förmig gestaltete dünne Glasstäbchen angeschmolzen

Fig. 239.



Apparat zur Ausführung der elektrolytischen Kupferbestimmung.
(1/2 natürl. Größe.)
I Innenkühler, *Hg* Quecksilbernäpfchen, *Pt* Platinhäkchen, *M* Mikrobrenner.

sind. Diese geben der Anode innerhalb der Kathode stets eine zentrale Stellung und verhindern eine gegenseitige Berührung. Die oben umgebogenen Enden der beiden Elektroden tauchen bei der Elektrolyse in zwei auf der Haltevorrichtung angebrachte Quecksilbernäpfchen *Hg*.

Den Strom entnimmt man zwei Akkumulatoren. In den Stromkreis wird erstens ein Widerstand, zweitens ein Stromwender und drittens ein Voltmeter eingeschaltet. Die Anordnung ist aus dem Schaltungsschema (Fig. 240) zu entnehmen.

Die quantitative Abscheidung minimalster Kupfermengen gelingt mit wesentlicher Beschleunigung ohne Anwendung eines Rührers dadurch, daß die Flüssigkeit durch lebhaftes Sieden in Bewegung gehalten wird. Um dabei Verluste durch Verspritzen oder Haftenbleiben von Flüssigkeitströpfchen an der Wand des leeren Teiles des Elektrolysengefäßes auszuschalten, setzt man in die Öffnung desselben einen lose sitzenden, mit kaltem Wasser gefüllten Innenkühler *J* (Fig. 239), dessen unteres, zu einem nach seitwärts gebogenen 50 *mm* langen Schnabel umgestaltetes Ende die Wand des Elektrolysengefäßes berührt. Seine äußere Oberfläche muß mit Schwefelchromsäure vollständig fettfrei gemacht werden. Die Erhitzung des Elektrolysengefäßes erfolgt durch einen unter demselben am Stativ angebrachten, in der Höhe verstellbaren Mikrobrenner *M*.

Fig. 240.

E

2 Akk

Vor jeder Bestimmung wird die Netzelektrode der Reihe nach in konzentrierte Salpetersäure, Wasser, Alkohol und schließlich in Äther getaucht, welche Reagentien am besten in größeren Pulvergläsern mit gut eingeriebenem Glasstopfen vorrätig gehalten werden. Hierauf wird die Netzelektrode hoch über den Flammengasen eines Bunsenbrenners getrocknet und zur Auskühlung, die sehr rasch erfolgt, an das Platindrahthäkchen *Pt* gehängt, das an einen am Elektrolysenapparat angebrachten Glasstab angeschmolzen ist.

Für die Wägung, die mit einer Genauigkeit von 0·001 *mg* vorgenommen wird, wird die Kathode auf die linke Wagschale gestellt oder gehängt. Vor jeder Bestimmung wird das Elektrolysengefäß und der Kühler mit Schwefelchromsäure und Wasser gereinigt. Die zu analysierende Flüssigkeit darf nur in einer Höhe von 35—40 *mm* das Gefäß erfüllen. Nun setzt man zuerst die gewogene Kathode, hierauf die Anode in das Elektrolysengefäß, taucht ihre oben umgebogenen Enden in die entsprechenden Quecksilbernäpfchen und setzt auf die Öffnung des Gefäßes den mit kaltem Wasser gefüllten Kühler so auf, daß das Ende des Schnabels die Gefäßwand berührt. Dann schaltet man den Strom ein, bringt mittels des Widerstandes die Spannung auf zwei Volt und beginnt mit dem Mi-

krobrenner das Elektrolysengefäß von unten her zu erhitzen, wobei die Flüssigkeit in lebhafte Wallung geraten soll. Der an der Anode sich entwickelnde Sauerstoff verhindert den Eintritt eines Siedeverzuges. Bald nach Beginn der Elektrolyse ändert sich meist die Spannung, die man durch Handhabung des Widerstandes immer auf zwei Volt bringen muß. In 10 bis 15 Minuten hat sich das Kupfer quantitativ auf der Kathode abgeschieden.

Zur Beendigung des Versuches entfernt man den Kühler, taucht das Elektrolysengefäß, ohne den Strom zu unterbrechen, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, was man durch Drehen und Senken der mittels einer Klemmschraube am Stativ befestigten Haltevorrichtung bequem vornehmen kann, wechselt allenfalls das Kühlwasser und wartet bis zur völligen Abkühlung. Nun erfaßt man immer noch bei geschlossenem Stromkreis einerseits die Anode, andrerseits die Kathode und hebt zuerst die Anode und dann sofort die Kathode unter peinlicher Vermeidung einer seitlichen Berührung aus dem Elektrolysengefäß heraus. Die mit dem Niederschlag beladene Kathode taucht man der Reihe nach in destilliertes Wasser, Alkohol und Äther, trocknet einen Augenblick hoch über den Flammengasen eines Bunsenbrenners und hängt sie zum Auskühlen auf das Platinhäkchen an der Haltevorrichtung. Sie muß zur Vermeidung einer Oxydation des Kupfers bald darauf gewogen werden.

In vielen Fällen, besonders bei der Bestimmung des Kupfers in Konserven, enthält der auf der Kathode abgeschiedene Niederschlag noch Beimengungen von anderen Metallen oder es haften daran Spuren von Kieselsäure. Zur Ermittlung des wahren Gewichtes des Kupfers nimmt man eine Umpolung des Kupfers vor. Nachdem man nach der ersten Abscheidung gewogen hat, reinigt man das Elektrolysengefäß, füllt 5 cm^3 destilliertes Wasser ein, dem ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, und setzt die mit Kupfer beladene Kathode neuerdings ein. Durch Wenden des Stromes bringt man das Kupfer völlig in Lösung, worauf man es wieder in der früher geschilderten Weise auf die Kathode aufladet. Jetzt scheidet sich Kupfer nicht mehr trüb und mißfärbig, sondern in seiner typischen Farbe ab. Durch eine darauffolgende dritte Umpolung und Elektrolyse kann man sich davon überzeugen, daß der Wert des Kupfers oft auf 0·002 *mg* reproduzierbar ist.

Die Verarbeitung von Gemüsekonserven

für die mikroanalytische Bestimmung des Kupfergehaltes wird in der Weise vorgenommen, daß der Inhalt einer Konservenbüchse in einem tarierten weithalsigen Stehkolben, den er nur bis zur Hälfte füllen soll, umgeleert und auf 0·1 *g* genau gewogen wird. Wenn darin ganze Erbsen oder Bohnen enthalten sind, muß zuvor durch Zerreiben in einer Reibschale ein gleichmäßiger Brei hergestellt werden. In den Kolben bringt man dann etwa den zehnten Teil des Gewichtes der Konservenmasse Salpetersäure von der Dichte 1·4 und erhitzt auf dem Wasserbade unter öfterem Schwenken.

Nachdem die Konserve nach 1—2stündigem Digerieren eine gleichmäßige breiige Beschaffenheit angenommen hat und dünnflüssig geworden ist, wird der Kolben abgekühlt und wieder gewogen, um die durch den Zusatz von Salpetersäure erfolgte Gewichtszunahme bei der Berechnung des Kupfergehaltes in Rechnung setzen zu können. Von dem gut durchmischten Kolbeninhalt werden Portionen von 20—25 *g* in tarierte Reagenzgläser, die unten kugelig erweitert sind, eingebracht und auf 0·01 *g* genau gewogen. Hierauf leert man diese Portionen in gewöhnliche Kjeldahlkolben und bestimmt durch Zurückwägen der Reagenzgläser genau das Gewicht der eingefüllten Konservenportionen.

Um die nasse Verbrennung möglichst rasch durchzuführen, wird der Kolben zuerst über freier Flamme erhitzt und unter Einblasen von Luft mittels einer winkelig gebogenen Glasröhre die Substanz möglichst weit eingetrocknet. Nach dem Erkalten der eingetrockneten Masse werden 2—3 *cm*³ konzentrierte Salpetersäure zugesetzt und wieder bis zur Trockene erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man 5—7 *cm*³ konzentrierte Schwefelsäure zu und erhitzt vorsichtig bis zum Sieden, wobei nitrose Dämpfe entweichen und die Ausscheidung von Kohle beginnt. Wenn man nach abermaligem Erkalten tropfenweise 2—3 *cm*³ konzentrierte Salpetersäure zusetzt, so entfärbt sich die Lösung allmählich beim Kochen. Im Bedarfsfalle wiederholt man den Salpetersäurezusatz. Der fast farblose Kolbeninhalt — bei eisenhaltigen Substanzen bleibt er natürlich gelb — wird nun über freier Flamme unter Einblasen von Luft zur Trockene eingedampft und abgeraucht. Bei richtigem Arbeiten braucht man zur Verbrennung und zum Abrauchen nur 40 Minuten.

Der Kolbenrückstand wird dann mit 2 *cm*³ Wasser übergossen und kurze Zeit über freier Flamme gekocht, um die letzten Reste nitroser Dämpfe zu entfernen. Hierauf wird die heiße Lösung quantitativ in das Elektrolysengefäß gespült, was durch dreimaliges Ausspülen mit je 1—2 *cm*³ heißem Wasser zu erreichen ist. Sie wird nun ohne Rücksicht auf eine etwaige Suspension von Kieselsäure und Gips der Elektrolyse unterworfen. Nach einmaligem Aufladen des Kupfers auf die Kathode und Wägen wird das Kupfer, wie früher erwähnt, im Elektrolysengefäß durch Umpolen wieder in Lösung gebracht, worauf es durch eine zweite Elektrolyse frei von Beimengungen niedergeschlagen wird.

Diese Bestimmungen sind bei einer Zeitdauer von etwa zwei Stunden mindestens ebenso genau wie die üblichen nach dem Codex alimentarius austriacus ausgeführten Makrobestimmungen, die oft mehrere Tage in Anspruch nehmen.

Die mikroanalytische Titration zur Bestimmung von Karboxylgruppen usw.

Für die Bereitung von $n/_{70}$-Lösungen empfiehlt es sich, folgendermaßen vorzugehen: Man mißt 144 *cm*³ $n/_{10}$-Salzsäure in einem 1000 *cm*³

fassenden Meßkolben und verdünnt mit sorgfältig ausgekochtem Wasser, das beim Abkühlen nur mit kohlensäurefreier Luft in Berührung gekommen ist. Für die Bereitung der $^n/_{45}$-Natronlauge mißt man sich etwas mehr, z. B. 46 *cm*³ einer möglichst kohlensäurefreien $^n/_{10}$-Lauge in den 200 *cm*³ fassenden Meßkolben ab, färbt, wenn erwünscht, mit Phenolphtalein und verdünnt mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke. Nun prüft man beide Lösungen gegeneinander unter Verwendung von je 2—3 *cm*³ und berechnet daraus den noch erforderlichen Wasserzusatz für 195 *cm*³ der vorhandenen Lauge. Bei der darauffolgenden Prüfung wird man in der Regel volle Übereinstimmung auch für 5 *cm*³ und darüber erreicht haben. Wenn man sich die Zeitdauer des Bestehenbleibens und der Intensität der Rotfärbung merkt und bei den darauffolgenden Versuchen innehält, werden alle Bestimmungen unter den richtigen Bedingungen ausgeführt sein.

Im Laufe der folgenden Wochen verkürzt sich die Zeitdauer des Bestehenbleibens und der Intensität der Rotfärbung und daher ist es notwendig, vor einer neuen Reihe von Bestimmungen den richtigen Nullpunkt für die vorhandene Lauge gegenüber der Säure festzustellen.

Um feste organische Säuren mit diesen Lösungen zu titrieren, wägt man sich davon 4—10 *mg* in der schon bei der Stickstoffbestimmung ausführlich beschriebenen Weise in einem Substanzwägeröhrchen ab, entleert dieses in ein *Erlenmeyer*-Kölbchen aus Jenaer Hartglas von etwa 25 bis 40 *cm*³ Inhalt und wägt das Wägeröhrchen zurück. Körper, die in Wasser nicht leicht löslich sind, wohl aber in Alkohol, löst man in 2—3 *cm*³ Alkohol und fügt so lange Lauge zu, bis die eingetretene Rotfärbung dieselbe Intensität und Zeitdauer des Bestehenbleibens aufweist, wie sie sie bei der Stellung und Prüfung dieser Lösung gegenüber $^n/_{45}$-Salzsäure gezeigt hat.

1 *cm*³ der $^n/_{45}$-NaOH entspricht 1 *mg* COOH. Wenn man in Betracht zieht, daß man sich aus der Untersuchung saurer Salze oder saurer Ester über die Basizität einer Säure orientieren kann, so ergibt sich, daß diese maßanalytische Karboxylbestimmung den einfachsten Weg darstellt, auf dem man über die Größe des Molekulargewichtes Aufschluß zu erhalten vermag. Ein Beispiel soll dies erläutern: Man fände bei einer organischen Säure einen Karboxylgehalt von 45%. Dieser entspräche demnach ein Äquivalentgewicht von 100 und ein Molekulargewicht von 100, falls sie einbasisch wäre. Als solche könnte sie nur einen neutralen Äthylester vom Molekulargewicht 128 bilden. Als zweibasische Säure hätte sie das doppelte Molekulargewicht und ihr saurer Äthylester (M = 228) müßte einen Karboxylwert von 19·7% COOH liefern. Von einer dreibasischen Säure mit dem Molekulargewichte 300 sind zwei saure Ester denkbar, von denen der eine bei einem Molekulargewicht von 356 12·6%, der andere bei einem Molekulargewicht von 328 hingegen 27·4% COOH verlangt. Dasselbe Beispiel läßt sich für eine vierbasische Säure (M = 400) durchführen. Ihre einbasische Äthylestersäure (M = 484) verlangt einen Karboxylgehalt von 9·3%, ihre zweibasische Äthylestersäure (M = 456) einen solchen von 19·75% und die dreibasische (M = 428) einen solchen

von 31·5% COOH. Fände man jedoch bei der Titration einen Karboxylgehalt von 15·4%, so würde dieser Befund nur mit der Anschauung restlos in Einklang zu bringen sein, daß es sich im vorliegenden Falle um eine fünfbasische Säure vom Molekulargewicht 500 handelt, von welcher bei der Veresterung zwei Karboxylgruppen unbesetzt geblieben sind.

Die mikroanalytische Bestimmung des Molekulargewichtes nach dem Prinzipe der Siedepunktserhöhung.

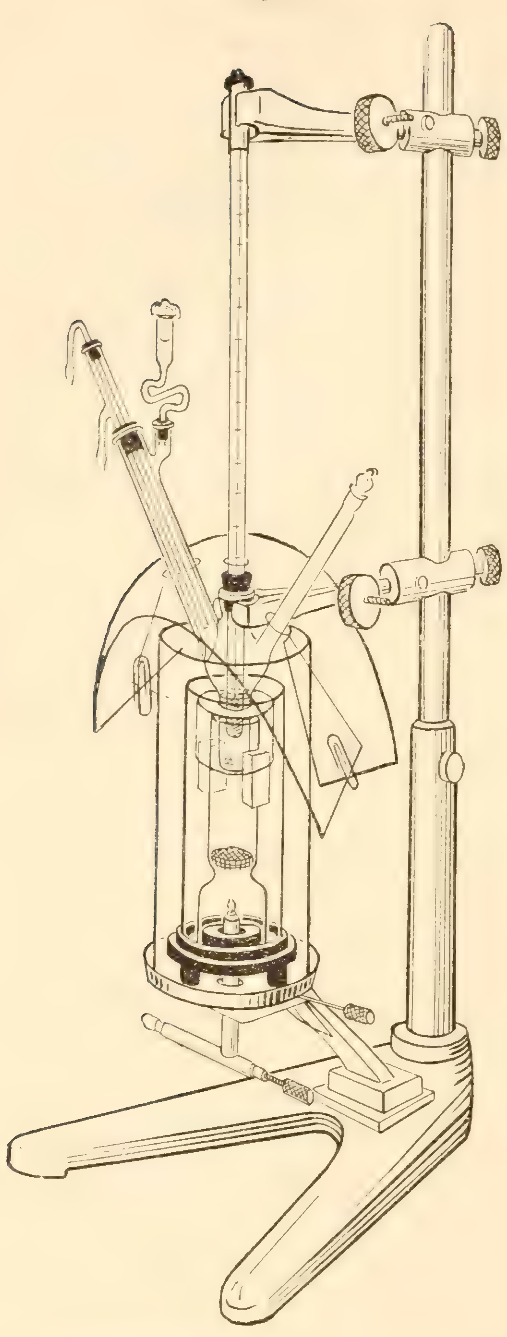
Für die Bestimmung des Molekulargewichtes mit 10—15 *mg* einer Substanz nach der Siedepunktsmethode war die Verminderung der Menge des Lösungsmittels um den zehnten Teil auf etwa 1·5 cm^3 notwendig. Hierfür war aber auch eine entsprechende Verkleinerung des Siedegefäßes und des *Beckmann*schen Thermometers erforderlich, welche Apparate auf Anregung des Herrn Prof. *Pregl* von der Firma Siebert & Kühn in Kassel in sorgfältiger Ausführung hergestellt wurden. Dazu mußte ein Apparat konstruiert werden, der es gestattet, unabhängig von Luftströmungen eine Konstanz des Siedepunktes zu erzielen, was aber erst dann erreicht werden konnte, als das Prinzip, eine ruhende Luftmasse zu erhitzen, fallen gelassen und die Anordnung so getroffen wurde, daß durch Anbringen ineinander gesteckter Glasröhren und Glaszylinder eine in gleichmäßiger Bewegung befindliche Luftmasse erwärmt und am Siedegefäß vorbeistreichen gelassen wurde. Mittels eines solchen Apparates gelingt es, das Molekulargewicht bei einer einmaligen Eintragung von 8—12 *mg* zu ermitteln und auch noch durch eine zweite Eintragung die Kontrolle zu machen.

Die Aufstellung und Einrichtung des jetzt in Verwendung stehenden Molekulargewichtsbestimmungsapparates ist am besten aus den Fig. 241—242 ersichtlich.

An einer in einem Stativ vertikal verschiebbaren Stange sind zwei Klemmen angebracht, von denen die untere das Siedegefäß, die obere das in demselben steckende verkleinerte *Beckmann*sche Thermometer festhält. Auf der ebenfalls am Stativ befestigten horizontalen, zentral durchbohrten tellerförmigen Unterlage *T* steht ein Glaszylinder Cy_1 von 140 *mm* Höhe und 84 *mm* Durchmesser. In denselben ist ein zweiter, auf einer mit Rillen versehenen Hartgummischeibe ruhender Glaszylinder Cy_2 von 120 *mm* Höhe und 84 *mm* Durchmesser gestellt, in diesen ein dritter, oben abgeschnittener Rundbrennerlampenzylinder Cy_3 von 110 *mm* Höhe, von 36 *mm* Durchmesser an der Basis und 25 *mm* Durchmesser am zylindrischen Teil. In sein Inneres ist über der Verjüngungsstelle ein Kupferdrahtnetz *Dr* eingeschoben, um hier den aufsteigenden Luftstrom in seinem ganzen Querschnitt gleichmäßig zu erwärmen. Über diesen innersten Zylinder ist an seinem oberen Rande mittels dreier dazwischen gelegter Asbestpappestreifen ein vierter Zylinder Cy_4 von 26 *mm* Höhe und 36 *mm* Durchmesser darübergestülpt. Auf seinem oberen Rand ist eine Glimmerplatte mit Wasserglas festgekittet, die ein zentrales Loch von 16 *mm* Durchmesser hat, in welches das Siedegefäß streng hineinpaßt. Dieser vierte Zylinder ist so anzubringen, daß die Glimmerplatte vom oberen Rand des innersten Zylinders etwa 8—10 *mm* absteht.

Zylinder Cy_4 wurde in neuerer Zeit mit bestem Erfolg aus Glimmer hergestellt und mit Messingfassungen versehen; die obere Fassung bildet gleichzeitig die Verbindung mit der durchlochten Glimmerplatte. An der unteren sind drei hakenförmig gebogene federnde Messingstreifen befestigt, welche statt der früher verwendeten Asbeststreifen Cy_4 über Cy_3 konzentrisch halten.

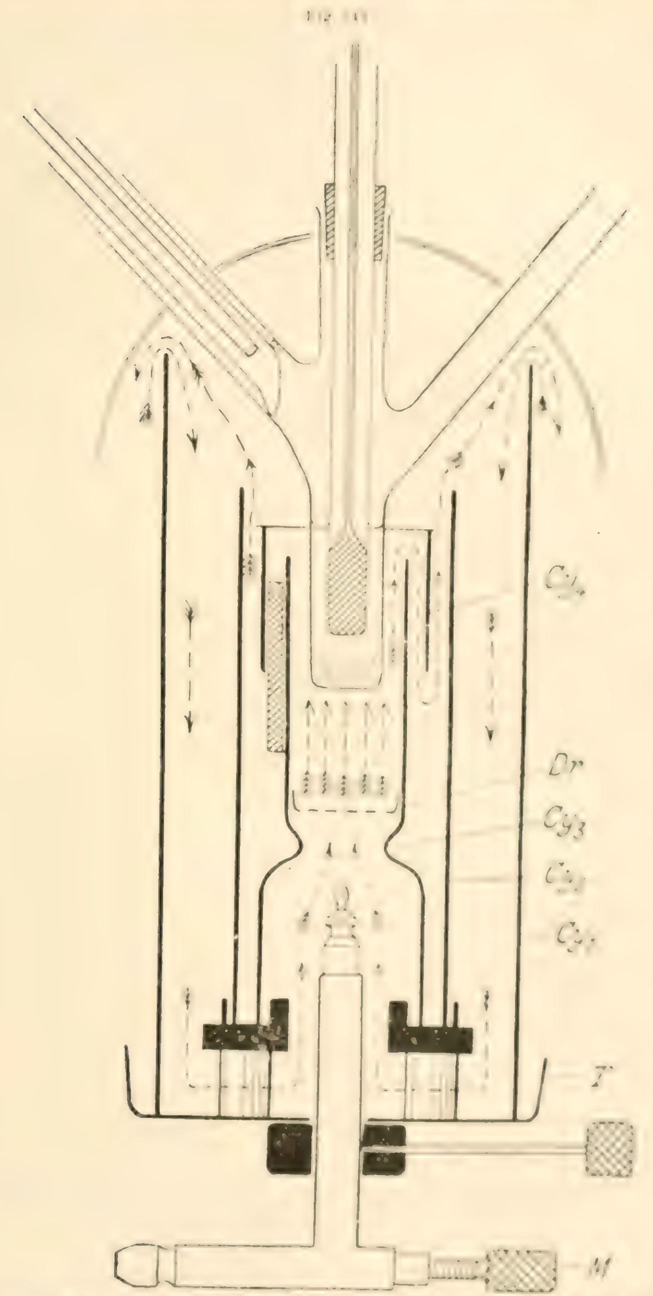
Fig. 241.



Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung an kleinen Substanzmengen. ($^1/_4$ natürl. Größe.)

Nach Ineinanderstellen der Zylinder wird der zum Erhitzen dienende, mit feiner Regulierung versehene Mikrobrenner durch die zentrale Bohrung der tellerförmigen Unterlage bereits angezündet, bis ungefähr 15 *mm* unter das kleine Kupferdrahtnetz geschoben, um die Glaszylinder vorzuwärmen, während man die Substanz herrichtet und einwägt. Vor jeder Bestimmung wird das Siedegefäß mit Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol sorgfältig gereinigt und unter Durchsaugen von Luft getrocknet. Dann spannt man es in die untere Stativklemme, gibt die zur Erzielung gleichmäßigen Siedens erforderlichen frisch ausgeglühten kleinen Platin-Tetraeder (etwa 3 *g*) hinein, füllt aus einer ausgewogenen Pipette 1·5 cm^3 Lösungsmittel ein und senkt sofort das *Beckmann*sche Thermometer mittels eines gut eingepaßten Korkes soweit ein, daß das Quecksilbergefäß bis knapp an die Tetraeder heranreicht, ohne sie zu berühren, und klemmt sein oberes Ende in der oberen Stativklemme fest. Darauf wird sogleich der Innenkühler in Tätigkeit gesetzt und das Rohr zum Eintragen der Substanz mit dem Glasstopfen verschlossen. Durch Drehen und Verschieben der Eisenstange, an der das Siedegefäß und das Thermometer mittels der Klemme

Fig. [illegible]



Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung an kleinen Substanzmengen [illegible]
T Teller, M Mikrobrenner, Cy_1 Cy_2 Cy_3 Cy_4 [illegible]

befestigt sind, senkt man diese durch die zentrale Bohrung der Glimmerscheibe soweit ein, daß das Siedegefäß von der Glimmerscheibe allseits fest umschlossen wird. Dabei ist aber darauf zu achten, daß der Zylinder mit der Glimmerscheibe nicht tiefer hinabgeschoben wird.

Gegen Luftströmungen ist die Apparatur von unten und von der Seite vollständig gesichert. Um auch von oben her einen Schutz zu haben, bringt man eine dünne, durchsichtige Zelluloidplatte an, die, wie aus der Fig. 241 ersichtlich ist, zu einem Rechteck von 200 *mm* Länge und 130 *mm* Breite zugeschnitten und mit den entsprechenden Löchern und Einschnitten versehen ist, um sie über das Siedegefäß zu stülpen und zusammenbiegen zu können. Aus der Zeichnung ist auch der Weg der durch den Mikrobrenner erhitzten Luft im Apparat zu entnehmen.

Um gleichmäßiges Sieden zu erzielen, muß erstens der Leuchtgasdruck konstant bleiben, was bei voll aufgedrehtem Haupthahn durch teilweise Drosselung des Gasstromes mittels eines dazwischen geschalteten Quetschhahns und durch feine Regulierung der Schraube am Mikrobrenner erreicht wird. Ferner muß der Innenkühler des Siedegefäßes richtig gemacht und richtig eingeschoben werden, damit das sich dort kondensierende Lösungsmittel nicht tropfenweise zurückfließt und dadurch besonders bei höher siedenden Flüssigkeiten ein fortwährendes Schwanken der Temperatur hervorruft. An der Spitze des Kühlers sind deshalb Glaströpfchen oder kurze Platindrahtstücke angeschmolzen, die die Wand des seitlichen Siedegefäßrohres berühren und dadurch einen ununterbrochenen Rückfluß der kondensierten Flüssigkeit ermöglichen. Schließlich muß das Lösungsmittel in starkem Sieden gehalten werden.

Konstante Temperatur wird gewöhnlich in 15 Minuten vom Beginn des Siedens erreicht. Vor jeder Ablesung überwindet man die Trägheit des Quecksilberfadens durch vorsichtiges Klopfen mit den Fingern oder mit einem Glasstab, der mit einem Kautschukschlauchstück überzogen ist. Die Temperatur ist erst dann als konstant anzunehmen, wenn der Quecksilberfaden, den man zur genauen Ablesung mit einer Lupe, wie sie beim Mikroazotometer in Verwendung steht, beobachtet, innerhalb von 3—4 Minuten auf 0·002° gleich bleibt.

Die Substanz wird für die Eintragung in Pastillenform gepreßt.

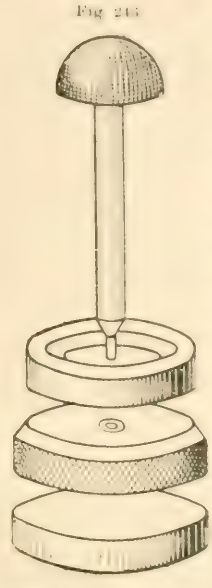
Die hierfür konstruierte Pastillenpresse (Fig. 243) besteht aus vier Teilen, einer kreisrunden Grundplatte von 45 *mm* Durchmesser, die oben eben poliert ist, einer ebenso großen eben polierten Stahlplatte von 9 *mm* Dicke mit einem zentral gebohrten, glattwandigen Loch von 2 *mm* Durchmesser, das auf der Oberseite zu einem flachen Trichter erweitert ist, aus einem 8 *mm* breiten Eisenring und schließlich aus einem eisernen Stopfer mit Griff, dessen gehärteter Zapfen in die Bohrung der Stahlplatte paßt.

Zur Herstellung der Pastillen legt man die durchbohrte Stahlplatte auf die Grundplatte, füllt durch die trichterförmige Erweiterung die Substanz in die Bohrung und preßt sie dort mit dem Stopfer fest zusammen, indem man mit demselben niederdrückt und die Stahlplatte dreht. Die so entstandene Pastille wird aus der Bohrung entfernt, indem man zwischen

Grundplatte und durchbohrte Stahlplatte den Eisenring legt und mittels des Stopfers die Pastille aus der Bohrung herausdrückt.

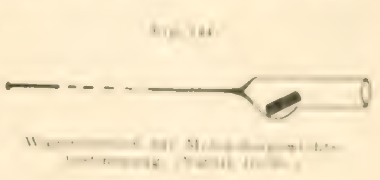
Bei einer Bestimmung macht man gewöhnlich zwei Eintragungen, wozu man sich Pastillen im Gewichte von 8—12 *mg* herstellt, die man in Substanzwagegläschen, wie sie bei der Stickstoffbestimmung in Verwendung sind, nur mit einer Genauigkeit von 0·01 *mg* abwägt.

Fig. 243.



Pastillenpresse. Ansicht. (1/2 natürl. Größe.)

Fig. 244.



Wägeröhrchen [illegible]

Nach Erreichen der Konstanz des Siedepunktes trägt man sofort die eine Pastille durch das mit Glasstopfen versehene seitliche Rohr des Siedegefäßes ein und achtet dabei darauf, daß sie durch einen Schlag aus dem Wägeröhrchen möglichst tief hineingeschleudert wird und nicht etwa im seitlichen Rohre liegen bleibt. Um das Liegenbleiben der Pastille im seitlichen Rohre ganz auszuschließen, empfiehlt es sich, für manche Substanzen Wägeröhrchen von 3—4 *mm* Durchmesser und einer Länge von 15 *mm* zu verwenden, die an ihrem geschlossenen Ende eine kleine seitliche Ausbauchung tragen und an die überdies ein mindestens 150 *mm* langer, etwa $^1/_2$ *mm* dicker Glasfaden angeschmolzen ist (Fig. 244). Das Röhrchen wird zuerst leer und hierauf mit der in die Ausbuchtung eingeschobenen Pastille gewogen. Das Eintragen der Substanz in das Siedegefäß erfolgt in der Weise, daß man das Wägeröhrchen mittels des Glasfadens möglichst tief in das seitliche Rohr einführt und durch rasche Drehung des Glasfadens zwischen Daumen und Zeigefinger die Substanz hinausschleudert. Sollte dabei der Glasfaden abbrechen, so kann das Röhrchen ohne Schaden im Siedegefäß bleiben.

Die Mikronutsche nach E. Schwinger.

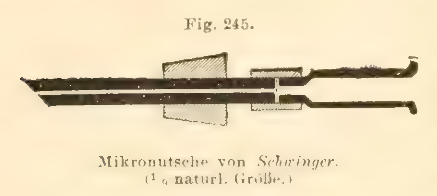
Für den Mikroanalytiker sind auch die Methoden zur Reinigung ganz geringer Substanzmengen, einiger Milligramme, von Wichtigkeit. Indem bezüglich der Methoden zum Umkristallisieren, Filtrieren, Destillieren und Sublimieren auf die Originalabhandlung *Pregls* verwiesen sei, möge hier nur der äußerst praktische und handliche Apparat zum Absaugen kleinster Substanzmengen erwähnt werden. Es ist dies die Mikronutsche von *E. Schwinger* (Fig. 245).

Sie besteht aus zwei Teilen, erstens aus einer dickwandigen Glasröhre von [illegible] Länge, 10 *mm* im äußeren und 2—2·5 *mm* im inneren Durchmesser, deren oberes Ende senkrecht zur Längsachse eben abgeschliffen und poliert ist und deren unteres Ende zwecks leichteren Abtropfens abgeschrägt ist; zweitens aus einer 45 *mm* langen Röhre, deren Lumen im unteren Teil höchstens um ein Millimeter weiter sein darf, als dieses

Teil aber in einer Länge von 30—35 *mm* auf 10 *mm* erweitert ist. Das obere Ende ist trichterförmig erweitert, das untere Ende aber senkrecht zur Achse eben abgeschliffen und poliert, damit beide Röhren gut aufeinander passen.

Die Nutsche wird zusammengestellt, indem man zwischen die beiden Schliffflächen ein mit einem Korkbohrer ausgeschnittenes rundes Hartfilterstück bringt und über beide Röhren an dieser Stelle ein passendes Kautschukschlauchstück zieht, so daß sie in gegenseitiger Lage festgehalten werden. Für das Absaugen setzt man die Nutsche mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens auf einen kleinen Absaugekolben oder, falls man auch das Filtrat quantitativ gewinnen will, in die obere Tubulatur einer doppelt tubulierten und auf einer Glasplatte aufgeschliffenen Glasglocke, in die man eine kleine Abdampfschale stellt. Nach dem Absaugen nimmt man die Nutsche auseinander, indem man das Schlauchstück über die untere Röhre zieht. Nun kann man die in der oberen Röhre fest zusammengepreßte Substanz mittels eines scharfkantigen Glasstabes auf ein Uhrglas herausschieben.

Fig. 245.



Mikronutsche von *Schwinger*.
(1/4 natürl. Größe.)

Zum Schlusse seien die Firmen und Bezugsquellen der Bedarfsartikel für die Mikroanalyse angeführt:

1. *W. Kuhlmann*, Präzisionswagenfabrik, Hamburg, Steilshoperstraße 103, liefert die mikrochemische Wage samt Gewichtssatz, ferner Tarafläschchen und Taraschrote.

2. *Franz X. Eigner*, Universitätsmechaniker in Innsbruck, Physiologisches Institut, erzeugt alle Metallgegenstände.

3. *Anton Orthofer*, Universitätsmechaniker, Graz, Medizinisch-chemisches Institut, erzeugt in neuester Zeit ebenfalls alle Metallgegenstände in sorgfältigster Ausführung und übernimmt auf Wunsch Lieferungen.

4. Die Firma *Wagner & Munz*, München, Karlsstraße 42, liefert die verschiedenen Glasapparate, vor allem in bester Ausführung das Präzisionsmikroazotometer. Diese Firma besorgt übrigens auch die Lieferung sämtlicher für die Mikroanalyse erforderlichen Gegenstände.

5. *Paul Haack*, Wien, IX., Garelligasse 1, erzeugt ebenfalls in tadelloser Ausführung verschiedene Glasapparate, wie die vollständigen Destillationsapparate für den Mikro-Kjeldahl, U-Rohre mit Blasenzähler, Absorptionsapparate, Methoxyl- und Methylimidbestimmungsapparate.

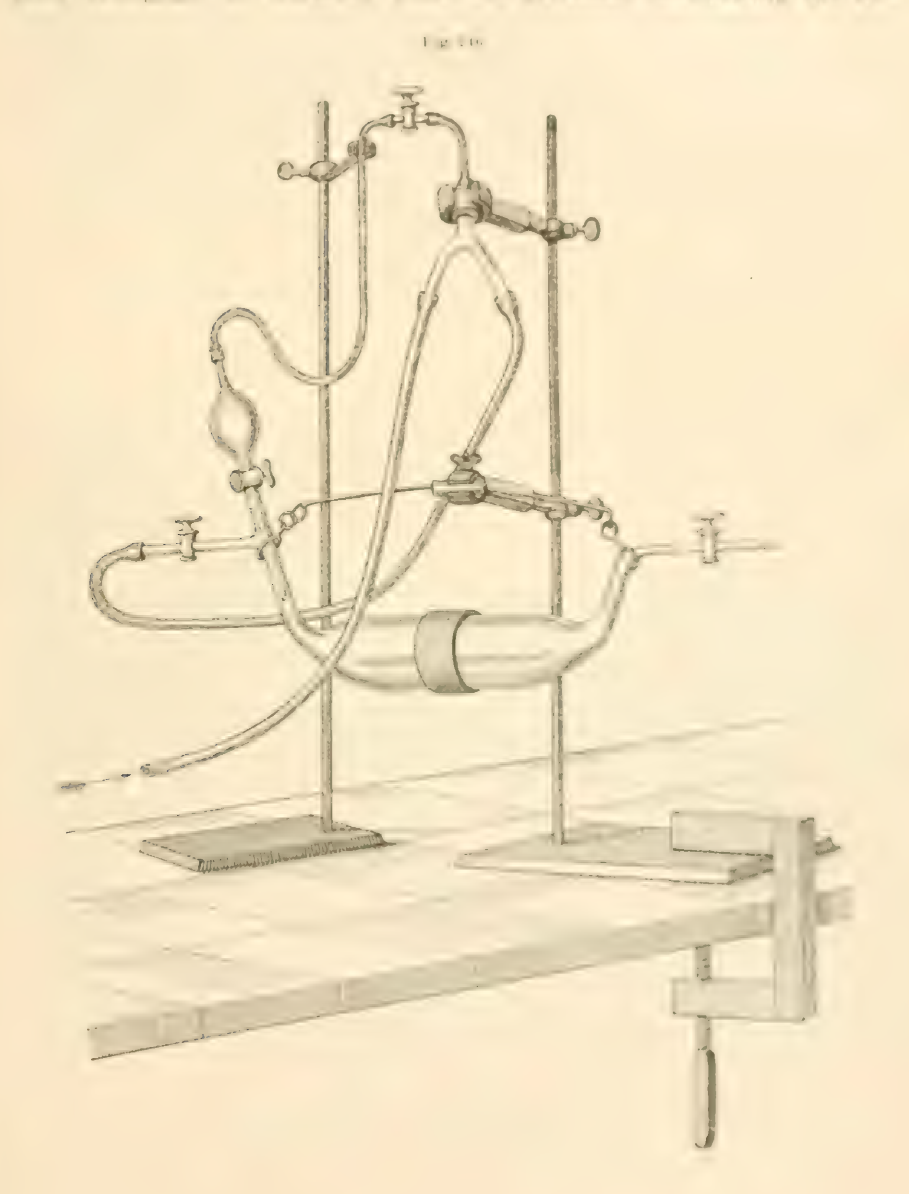
6. Dr. *Siebert & Kühn*, Kassel, erzeugt die kleinen *Beckmann*schen Thermometer und die Siedegefäße für die Molekulargewichtsbestimmung und liefert auch die kleinen Platintetraeder.

Abänderung der Paalschen Ente.

Von **J. Gadamer**, Breslau

Die durch Abbildung wiedergegebene Abänderung der *Paalschen* Ente ermöglicht in einfacher Weise die getrennte Beschickung des Be-

Fig. [illegible]



duktionsrohres mit Katalysator und zu reduzierender Substanz. In den einen Schenkel ist ein Tropftrichter eingeschmolzen. Dieser steht, abschließbar durch einen Hahn, durch ein T-Rohr in Verbindung mit dem Wasserstoffbehälter. Das Schüttelrohr wird zunächst mit dem Katalysator (Palladiumhydrosol oder Palladiumkohle) beschickt und nach Absperrung der mit dem Tropftrichter kommunizierenden Hähne mit Wasserstoff gesättigt. Darauf gibt man die Lösung des zu reduzierenden Körpers in den Tropftrichter, verbindet ihn mit dem Schlauch und öffnet erst den Hahn am Schlauch, darauf langsam den Hahn am Tropftrichter. Da in Schüttelrohr und Trichter gleicher Druck herrscht, fließt die Lösung langsam in das Schüttelrohr. Eintreten von Luft wird durch rechtzeitiges Schließen des Hahnes vermieden. Zum Nachspülen müssen beide Hähne wieder geschlossen werden. Nach Ablösen des Schlauches wird die Spülflüssigkeit in das Trichterrohr gegeben und wie oben in das Schüttelrohr befördert. Eine Verunreinigung des Rohrinhaltes durch Luft ist bei dieser Anordnung ausgeschlossen.

Neue Apparate zur Kot- und Harngewinnung bei Stoffwechselversuchen.

Von W. Völtz, Berlin.

Die nachstehend aufgeführten Apparaturen für männliche Pferde, männliche Schweine und weibliche Ziegen gleichen im wesentlichen den früher angefertigten und in diesem Werk, Bd. V, II. Teil, S. 1025—[illegible] und Bd. VI, S. 453—457 beschriebenen Kot- und Harnfängern aus Metall für andere Haustiere, und dasselbe gilt auch für die Befestigungsvorrichtungen, die hier wie dort aus einem Kummet und aus [illegible] Riemenzeug oder Gurten aus anderem Stoff (Hanf, Baumwolle, Leinwand etc.) bestehen; ich kann mich daher jetzt ganz kurz fassen.

1. Apparatur zur quantitativen Sammlung von Kot und Harn beim männlichen Pferd.

Die Anordnung der einzelnen Teile ist aus der Fig. 247 ersichtlich. Kot- und Harnfänger werden durch einen Stift verbunden, der auf dem

Fig. 247.



Harntrichter gelenkig verbunden ist und in einer [illegible] des Kotfängers verstellbar festgeschraubt werden kann. Bei der [illegible]

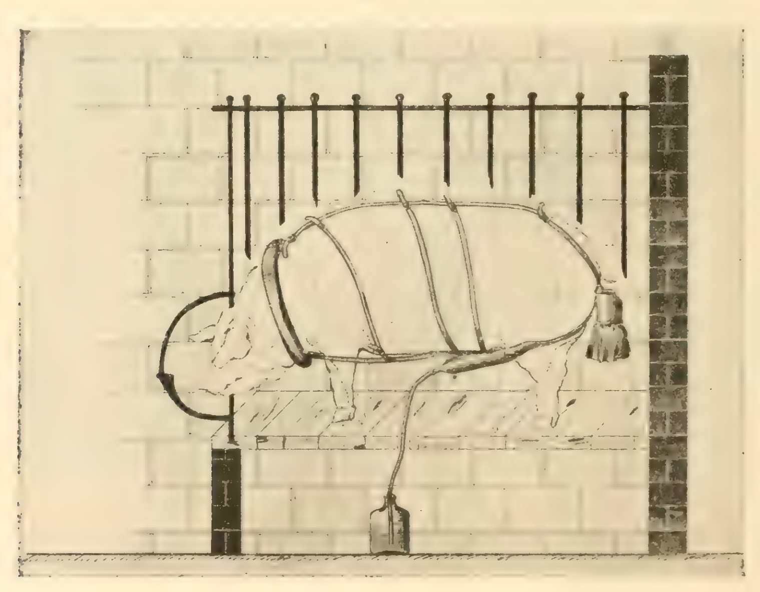
des Pferdes mit der Apparatur ist die Befestigung des Stiftes absichtlich unterblieben, um ihn sichtbar zu machen. Diese Anordnung ist für kastrierte Hengste (Wallache) getroffen. Bei Hengsten ist der Stift durch einen Gummischlauch zu ersetzen, durch den eine Schnur von entsprechender Stärke zu ziehen ist, weil ein harter Stift die Hoden beim Hinlegen drücken könnte. An den Kotfänger ist ein Beutel von etwa 10—15 *l* Inhalt zu schnallen, der auf seinem Boden zusammengeschnürt, bzw. geöffnet werden kann. Der Kot ist dem Beutel täglich 3—4mal zu entnehmen. Für den Standraum etc. gilt das gleiche, was hierüber für das Rind ausgeführt worden ist (l. c. Bd. VI). Statt einer Sandschüttung wird für Pferde, die infolge ihres lebhafteren Temperaments häufiger hin- und hertreten, zweckmäßig eine starke Linoleumdecke, die sich gut bewährt hat, benutzt. Selbstverständlich sind den Pferden die Hufeisen vor der Ausrüstung mit der Apparatur abzureißen; die scharfen Kanten der Hornsohle der Hufe sind durch Raspeln abzurunden.

Der über den in eine Röhre verlaufenden Harntrichter gestreifte Gummischlauch wird am besten zwischen den Vorderbeinen des Pferdes durchgeführt und in eine Harnflasche gesteckt, die unter die Krippe gestellt wird. Bei dieser Anordnung ist ein Abknicken der Schläuche nur sehr selten vorgekommen.

2. Apparatur zur quantitativen Sammlung von Kot und Harn beim männlichen Schwein.

Fig. 248 gibt ein schematisches Bild derselben. In Fig. 249 sieht man einen mit der Apparatur ausgerüsteten kastrierten Eber (Borch) nach

Fig. 248.



einer Zeichnung. Als Bodenbelag können Holzbohlen oder Linoleum dienen. Der Stand darf nur so breit sein, daß sich das Tier bequem hinlegen, jedoch keinesfalls umdrehen kann. Die quantitative Gewinnung der festen und flüssigen Exkremente stößt mit dieser Apparatur auch bei langer Versuchsdauer auf keinerlei Schwierigkeiten.

3. Apparatur zur quantitativen Sammlung von Kot und Harn bei der Milchziege.

In Fig. 249 wird ein kombinierter Kot- und Harnfänger nach einer Zeichnung dargestellt. *A* Kotfänger, *B* Schnalle zur Befestigung des Kot-

Fig. 249.

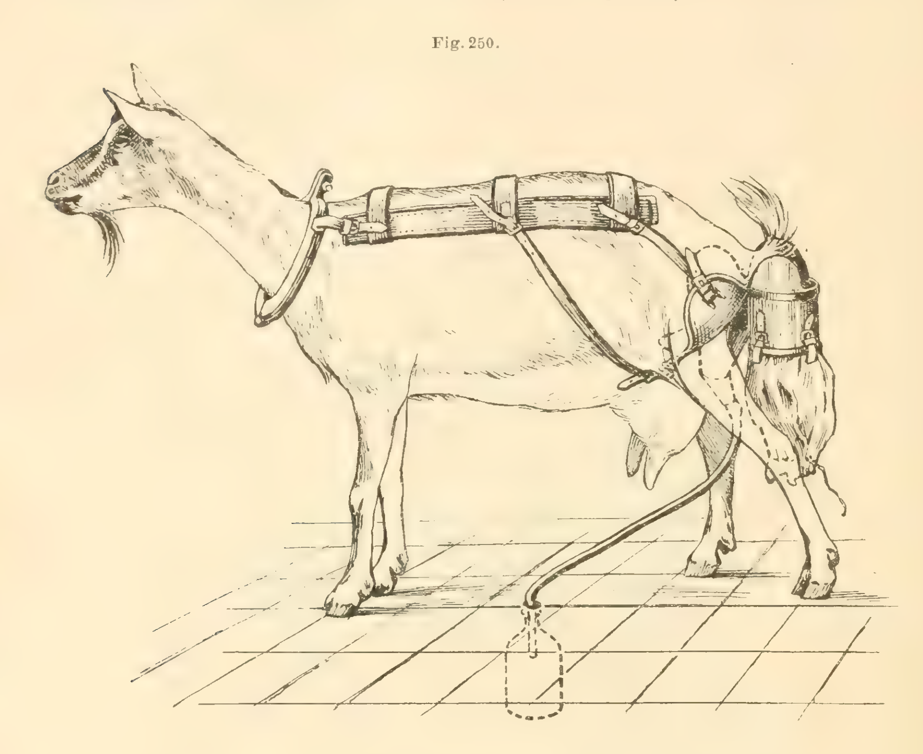


beutels, *C* Gummiring, der die Vulva umfaßt. Unter dem Gummiring befindet sich ein festgeloteter Metallring. Der Gummiring wird in der Weise hergestellt, daß man einen Gummischlauch entsprechender Länge aufschneidet und nach eventueller Vernähung der beiden Enden mit den Schnittflächen über den Metallring streift. *D* Röhre zum Überstreifen des Harnschlauches, *E* Flügel, welche die Sitzbeinhöcker umfassen, *F* Öse zur Anbringung eines Riemens.

Die Fig. 250 zeigt eine mit der Apparatur ausgerüstete Ziege. Die Anordnung des Riemenzeuges mußte etwas anders gewählt werden, als sie beim Schaf (l. c.) beschrieben worden ist.

Auf der Rückenmitte von Ziegen würde nämlich der Hauptriemen kaum zu befestigen sein, weil die Dornfortsätze der Rückenwirbel zu scharf hervortreten und weil der Rücken zu schmal ist. Es empfiehlt sich daher, 3 Querriemen zu verwenden, die beiderseits an breiteren, den Rippen aufliegenden Riemen angeschnallt werden (siehe Fig. 250).

Fig. 250.



Auch diese Apparatur hat sich gut bewährt, sie ermöglicht bei quantitativen Versuchen über die Wirkung bestimmter Stoffe auf die Milchsekretion die gleichzeitige genaue Bestimmung der Verdaulichkeit und Verwertung der Nährstoffe.

Register.

[illegible]

A.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Druck von Gottlieb Gistel & Cie., Wien, III., Münzgasse 6.

